

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030196

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 53/00
C08F 4/602
C08F 10/06
C08K 3/00
C08L 23/08
C08L 23/10

(21)Application number : 2000-218614

(71)Applicant : GRAND POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.2000

(72)Inventor : ITAKURA KEITA
SAKAI IKUNORI
HASHIMOTO MIKIO
KIMURA SHIGERU
HASHIZUME SATOSHI

(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a molded article inexpensive, excellent in fluidity, rigidity and impact resistance, yet having low gloss and giving a high class feeling.

SOLUTION: The polyolefin resin composition comprises 40-97 wt.% of a propylenic block copolymer (1), 2-30 wt.% of an ethylene/ α -olefin random copolymer rubber having an ethylene content of 60-90 mole%, and 1-30 wt.% of a fine powder of an inorganic filler. The block copolymer (1) is manufactured using a catalyst comprising Mg, Ti, a halogen, an electron donor and Al. A 23° C n-decane-insoluble component has at least 97.5% of an mmmm fraction and an intrinsic viscosity of 0.4-2.0 dl/g and accounts for 50-80 wt.% of the block copolymer (1). A 23° C n-decane-soluble component of the copolymer has an intrinsic viscosity of 1.0-10.0 dl/g and a weight ratio of a constituting unit derived from propylene to the total constituting units derived from ethylene and/or a 4-10C α -olefin of 40/60-80/20 and accounts for 50-20 wt.% of the block copolymer (1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Propylene system block copolymer (A) 40 - 97 % of the weight, and ethylene and alpha whose ethylene content is 60 - 90-mol % - Olefin random-copolymer rubber (B) 2 - 30 % of the weight. It is the polyolefin resin constituent which consists of (inorganic bulking agent C) 1-30% of the weight of impalpable powder. This propylene system block copolymer (A) It is prepared using the catalyst for olefin polymerization which contains magnesium, titanium, a halogen, an electron donor, and aluminum as a catalyst component. (a) the pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) measured by ¹³C-NMR of the 23 degree-Cn-Deccan insoluble element of this copolymer (A) [Limiting viscosity eta] nc which is 97.5% or more and is measured in 135-degree-C decalin of (b) this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element It is 0.4 - 2.0 dl/g and the rate in the propylene system block copolymer (A) of (c) this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element is 50 - 80 % of the weight. (d) [limiting viscosity eta] na measured in 135-degree-C decalin solvent of the 23 degree-Cn-Deccan meltable component of this copolymer (A) The configuration unit / ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4-10alpha which are 1.0 - 10.0 dl/g and are guided from the propylene of 23 degree-Cn-Deccan meltable (e) this component - The weight ratios of all the configuration units guided from an olefin are 40 / 60 - 80/20. (f) Polyolefin resin constituent characterized by the rate in the propylene system block copolymer (A) of this 23 degree-Cn-Deccan meltable component being 50 - 20 % of the weight.

[Claim 2] The polyolefin resin constituent according to claim 1 characterized by the ratios ([eta] na/[eta] nc) of [limiting viscosity eta] na measured in 135-degree-C decalin solvent of the 23 degree-Cn-Deccan meltable component of said propylene system block copolymer (A) and [limiting viscosity eta] nc measured in 135-degree-C decalin of a 23 degree-Cn-Deccan insoluble element being 4-8.

[Claim 3] The solid-state-like titanium catalyst component to which said propylene system block copolymer (A) uses magnesium, titanium, a halogen, and an inner electron donor as an indispensable component [a], the [the Ith group of the periodic table -] — at the first polymerization process under existence of the high stereoregularity catalyst containing the organometallic compound catalyst component [b] containing an III group metal and an external electron donor catalyst component [c] A propylene or a propylene, ethylene, and/or carbon atomic numbers 4-10alpha - The mixture containing an olefin one step or multistage A polymerization is carried out by the bulk-polymerization method which uses a liquefied propylene as a solvent, or the vapor-phase-polymerization method. A propylene homopolymer particle, Or the alpha olefin content of ethylene and/or the carbon atomic numbers 4-10 is 5 or less % of the weight of a propylene and alpha. - An olefin random-copolymer particle is formed. Subsequently The propylene homopolymer particle or the propylene, and alpha obtained at said first polymerization process in the second polymerization process - Under existence of an olefin random-copolymer particle A propylene, ethylene, and/or carbon atomic numbers 4-10alpha - The mixture containing an olefin one step or multistage by the vapor-phase-polymerization method Copolymerization is carried out and they are a rubber-like propylene and alpha. - Polyolefin resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by being the block copolymer prepared by making the particle of an olefine copolymer form.

[Claim 4] The polyolefin resin constituent according to claim 3 characterized by said solid-state-like titanium catalyst component [a] being the resultant to which the magnesium compound containing an alcoholic component and the titanium tetrachloride were made to react in a hydrocarbon solvent.

[Claim 5] The polyolefin resin constituent according to claim 3 with which said external electron donor catalyst component [c] is characterized by being a diether compound and/or a silane compound.

[Claim 6] The propylene homopolymer particle or the ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4-10alpha which were formed at said first polymerization process - An olefin content is 5 or less % of the weight of a propylene and alpha. - Polyolefin resin constituent according to claim 5 characterized by the voidage of an olefin random-copolymer particle being 10 - 50%.

[Claim 7] The polyolefin resin constituent according to claim 1 characterized by the mean particle diameter of the inorganic bulking agent (B) of said impalpable powder being 0.1-3 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyolefin resin constituent which uses a specific propylene system block copolymer as a principal component still more detailed especially about the polyolefin resin constituent excellent also in shock resistance while it is excellent in rigidity.

[0002]

[Background of the Invention] The polyolefin resin constituent which consists of an inorganic bulking agent of the propylene system block copolymer which consists of a propylene system block copolymer (resin section), for example, the crystalline propylene polymer section, and the amorphous propylene ethylene copolymer section (rubber section), an olefin system elastomer, and impalpable powder has high rigidity, and since cold shock-proof nature is excellent, it is widely used for autoparts, household-electric-appliances components, etc.

[0003] For the autoparts application as which the especially excellent cold shock-proof reinforcement is required also in these applications Since high impact strength-proof is required, conventionally to a propylene system block copolymer Although it was possible to blend inorganic bulking agents, such as talc, in large quantities further in order to blend olefin system elastomers, such as ethylene-propylene rubber, and the elastomer of a styrene system in large quantities, to raise impact strength-proof and to prevent the rigid fall by these combination There was a problem that the impact strength-proof which blends an inorganic bulking agent too much in large quantities fell.

[0004] Although it can consider making a part for the rubber of a propylene block copolymer increase as one of the means which raise the shock resistance of a polyolefin resin constituent In a former and propylene block-copolymer particle When the fluidity of a polymer falls and it manufactures a propylene system block-copolymer particle by the vapor phase polymerization since this polymer particle sticks and it suits as the amount of the rubber section increases The polymer particle adhered to the wall of curing units, the trouble of having to suspend a polymerization may be caused and the rate of the rubber section in a propylene system block-copolymer particle was restricted.

[0005] As one of the means which raise the shock resistance of the polyolefin resin constituent which consists of an inorganic bulking agent of a propylene system block copolymer, an olefin system elastomer, and impalpable powder In JP,9-506319,A, at the first polymerization process, magnesium, The solid-state-like titanium catalyst component which uses titanium and a halogen as an indispensable component is used. A crystalline polypropylene part is manufactured and the technique which uses the propylene system block copolymer which manufactures an amorphous propylene ethylene copolymer part and is obtained using the so-called metallocene catalyst at the second polymerization process is indicated.

[0006] However, with this technique, there is a fault that the process to which deactivation of the catalyst is carried out is required after the first polymerization process, and the production process of a propylene system block copolymer becomes complicated. By the way, while the mold goods made from polyolefine used for an automobile and a household-electric-appliances application have the application as which gloss is required, the mold goods with low gloss have the application as which low gloss is required from a place with a high-class feeling.

[0007] Therefore, it is possible to also prepare the mold goods which are excellent in a fluidity and are excellent in rigidity and shock resistance, and the mold goods which moreover present low gloss, and an appearance of the suitable polyolefin resin constituent for the inner sheathing-material application for automobiles is desired.

[0008]

[Objects of the Invention] The 1st purpose of this invention is to offer the suitable polyolefin resin constituent for the inner sheathing-material application for automobiles which can prepare the mold goods which are excellent in rigidity and shock resistance. The 2nd purpose of this invention is cheap and is to offer the polyolefin resin constituent which is excellent in a fluidity.

[0009] The 3rd purpose of this invention is to offer the polyolefin resin constituent which can prepare the mold goods which present low gloss.

[0010]

[Summary of the Invention] The polyolefin resin constituent concerning this invention Propylene system block-copolymer (A) 40-97 % of the weight, The ethylene and alpha whose ethylene content is 60-90-mol % - Olefin random-copolymer rubber (B) 2 - 30 % of the weight, It is the polyolefin resin constituent which consists of (inorganic bulking agent C) 1-30% of the weight of impalpable powder. This propylene system block copolymer (A) It is prepared using the catalyst for olefin polymerization which contains magnesium, titanium, a halogen, an electron donor, and aluminum as a catalyst component. (a) the pentad AISO tacticity (mmmm molar fraction) measured by 13

C-NMR of the 23 degree-Cn-Deccan insoluble element of this copolymer (A) [Limiting viscosity η_{sp}/c] η_{sp}/c which is 97.5% or more and is measured in 135-degree-C decalin of (b) this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element It is 0.4 - 2.0 dl/g and the rate in the propylene system block copolymer (A) of (c) this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element is 50 - 80 % of the weight. (d) [limiting viscosity η_{sp}/c] η_{sp}/c measured in 135-degree-C decalin solvent of the 23 degree-Cn-Deccan meltable component of this copolymer (A) The configuration unit / ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4-10 α which are 1.0 - 10.0 dl/g and are guided from the propylene of 23 degree-Cn-Deccan meltable (e) this component - The weight ratios of all the configuration units guided from an olefin are 40 / 60 - 80/20. (f) It is characterized by the rate in the propylene system block copolymer (A) of this 23 degree-Cn-Deccan meltable component being 50 - 20 % of the weight.

[0011] It is desirable for the ratios ([η_{sp}/c] η_{sp}/c)/[η_{sp}/c] η_{sp}/c of [limiting viscosity η_{sp}/c] η_{sp}/c measured in 135-degree-C decalin solvent of the 23 degree-Cn-Deccan meltable component of said propylene system block copolymer (A) and [limiting viscosity η_{sp}/c] η_{sp}/c measured in 135-degree-C decalin of a 23 degree-Cn-Deccan insoluble element to be 4-8. Said propylene system block copolymer (A) The solid-state-like titanium catalyst component which uses magnesium, titanium, a halogen, and an inner electron donator as an indispensable component [a], the [the lth group of the periodic table -] — at the first polymerization process under existence of the high stereoregularity catalyst containing the organometallic compound catalyst component [b] containing an III group metal and an external electron donor catalyst component [c] A propylene or a propylene, ethylene, and/or carbon atomic numbers 4-10 α - The mixture containing an olefin one step or multistage A polymerization is carried out by the bulk-polymerization method which uses a liquefied propylene as a solvent, or the vapor-phase-polymerization method. A propylene homopolymer particle, Or the α olefin content of ethylene and/or the carbon atomic numbers 4-10 is 5 or less % of the weight of a propylene and α . - An olefin random-copolymer particle is formed. Subsequently The propylene homopolymer particle or the propylene, and α obtained at said first polymerization process in the second polymerization process - Under existence of an olefin random-copolymer particle A propylene, ethylene, and/or carbon atomic numbers 4-10 α - The mixture containing an olefin one step or multistage by the vapor-phase-polymerization method Copolymerization is carried out and they are a rubber-like propylene and α . - It is desirable that it is the block copolymer prepared by making the particle of an olefine copolymer form.

[0012] As for said solid-state-like titanium catalyst component [a], it is desirable that it is the resultant to which the magnesium compound containing an alcoholic component and the titanium tetrachloride were made to react in a hydrocarbon solvent. As for said external electron donor catalyst component [c], it is desirable that they are a diether compound and/or a silane compound.

[0013] The propylene homopolymer particle or the ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4-10 α which were formed at said first polymerization process - An olefin content is 5 or less % of the weight of a propylene and α . - As for the voidage of an olefin random-copolymer particle, it is desirable that it is 10 - 50%. In addition, suppose that "ethylene" is included in "alpha-olefin" and dealt with in this specification. Moreover, a "polymerization" may be used not only including homopolymerization but including copolymerization.

[0014]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the polyolefin resin constituent concerning this invention is explained concretely. The polyolefin resin constituent concerning this invention is a propylene system block copolymer (A), and ethylene and α . - It consists of an inorganic bulking agent (C) of olefin random-copolymer rubber (B) and impalpable powder.

[0015] The propylene system block copolymer (A) used by propylene system block-copolymer (A) this invention is the propylene and ethylene which are prepared using the catalyst which contains magnesium, titanium, a halogen, an electron donor (an inner electron donator and/or external electron donor), and aluminum as a catalyst component, and/or the carbon atomic numbers 4-10 α . - It consists of an olefin.

[0016] A 23 degree-Cn-Deccan solvent can classify the propylene system block copolymer (A) used by this invention for a 23 degree-Cn-Deccan insoluble element and a 23 degree-Cn-Deccan meltable component.

The 23 degree-Cn-Deccan insoluble element of the propylene system block copolymer (A) used by [23 degree-Cn-Deccan insoluble element] this invention Using n-Deccan solvent, it cools, after dissolving a propylene system polymer completely at 130 degrees C. It is % of the amount of 95-100 mols preferably. the configuration unit which is the solid-state section (resinous principle) obtained when filtration separation is performed at 23 degrees C, and is guided from a propylene — 85-100-mol % — Carbon atomic numbers 2-10 α other than a propylene - The configuration unit guided from an olefin, for example, ethylene, 0-15-mol %, They are crystalline propylene and α , such as a propylene homopolymerization part preferably contained in % of the amount of 0-5 mols, or a propylene ethylene random copolymer. - It is an olefin copolymerization part.

[0017] Carbon atomic numbers 2-10 α other than such a propylene - Specifically as an olefin, they are ethylene, 1-butene, and the 3-methyl -1. - A butene, 1-pentene, 3-methyl -1 - A pentene, 4-methyl -1 - A pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, these combination, etc. are mentioned. [Limiting viscosity η_{sp}/c] η_{sp}/c by which this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element is measured in 135-degree-C decalin is 0.7 - 1.4 dl/g especially preferably 0.5 to 1.6 dl/g preferably 0.4 to 2.0 dl/g.

[0018] Moreover, the pentad AISO tacticity (I5) [a pentad molar fraction (mmmm molar fraction)] by which this 23 degree-Cn-Deccan insoluble element is measured by ¹³C-NMR is 98.0% or more preferably 97.5% or more. The propylene system block copolymer (A) this pentad AISO tacticity (I5) of whose is 97.5% or more can prepare the mold goods which are excellent in rigidity.

[0019] in addition, this pentad AISO tacticity (I5) — ray Zamm Belle (A, Zambelli) ** — Macromolecules 6 and 925

(1973) It is an isotactic molar fraction in the pentad unit in the polypropylene chain measured by the proposed approach, i.e., the ^{13}C -NMR method, (nuclear magnetic resonance method), and is the molar fraction of the propylene monomeric unit in which five propylene units carried out isotactic association continuously.

[0020] Attribution of the peak in ^{13}C -NMR spectrum is performed based on Macromolecules 8 and the publication of 687 (1975). Using Fourier transform NMR [500MHz (at time of hydrogen nucleus measurement)] equipment, ^{13}C -NMR is 125MHz in frequency, by [20,000] carrying out addition measurement, can raise signal limit of detection to 0.001, and can measure it.

[0021] Moreover, the above 23 degree-Cn-Deccan insoluble elements are ASTM. 10-200g / that they are 20-150g / 10 minutes preferably have the desirable melt flow rate (MFR) measured under 230 degrees C and 2.16kg load based on D1238 for 10 minutes. The rate in the propylene system block copolymer (A) of a 23 degree-Cn-Deccan insoluble element is 65 - 75 % of the weight especially preferably 60 to 80% of the weight preferably 55 to 85% of the weight.

[0022] the 23 degree-Cn-Deccan meltable component of the propylene system block copolymer (A) used by [23 degree-Cn-Deccan meltable component] this invention — substantial — the amorphous part (rubber component) of a propylene system block copolymer (A) — it is — alpha- of the propylene in a propylene system block copolymer (A), ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4-10 a copolymerization part with an olefin — it is mainly the copolymerization part of ethylene and a propylene.

[0023] Carbon atomic numbers 4-10alpha - Specifically as an olefin, they are 1-butene and the 3-methyl -1 - A butene, 1-pentene, 3-methyl -1 - A pentene, 4-methyl -1 - A pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, these combination, etc. are mentioned. The 23 degree-Cn-Deccan meltable component of the propylene system block copolymer (A) used by this invention Ethylene and/or carbon atomic numbers 4-10alpha - The configuration unit guided from an olefin 20-60-mol %, desirable — a 30-50-mol % and configuration [which contains in % of the amount of 30-45 mols preferably, and is especially guided from a propylene] unit — 80-40-mol % — desirable — 70-50-mol % — it contains in % of the amount of 70-55 mols preferably especially.

[0024] Moreover, [limiting viscosity eta] na by which this 23 degree-Cn-Deccan meltable component is measured in 135-degree-C decalin is 3 - 8 dl/g especially preferably two to 9 dl/g preferably 1.0 to 10 dl/g. a propylene system block copolymer (A) — ([limiting viscosity eta] nameasured in 135-degree-C decalin solvent of 23 degree-Cn-Deccan meltable component)/([limiting viscosity eta] nc measured in 135-degree-C decalin of a 23 degree-Cn-Deccan insoluble element) — 4-8 — it is preferably desirable 4.5-7.5, and that it is in the range of 5-7 preferably especially. This [eta] na/[eta] If nc uses the propylene system block copolymer (A) in above-mentioned within the limits, the polyolefin resin constituent which can prepare the mold goods which present low gloss will be obtained. Moreover, since there is almost no gel etc. and the fluidity is excellent, this propylene system block copolymer (A) can obtain the polyolefin resin constituent which is excellent in a fluidity.

[0025] The rate in the propylene system block copolymer (A) of a 23 degree-Cn-Deccan meltable component is 35 - 25% of the weight of the range especially preferably 40 to 20% of the weight preferably 45 to 15% of the weight. Since it contains the above 23 degree-Cn-Deccan meltable components at an above-mentioned specific rate with the above 23 degree-Cn-Deccan insoluble elements of high crystallinity, the propylene system block copolymer (A) used by this invention can prepare the mold goods which are excellent also in shock resistance while it is excellent in rigidity.

[0026] The propylene system block copolymer (A) used by [propylene system block-copolymer (A)] this invention It is desirable that it is a particle-like. Mean particle diameter specifically 0.8-10mm, It is 1.0-4mm especially preferably 1-5mm preferably. Appearance bulk density 0.25-0.80g/ml It is 0.30-0.50g/ml preferably, and 5 - 15 seconds / 100ml-polymer, and that it is the particle of 5 - 10 seconds / 100ml-polymer preferably have the desirable number of fall seconds.

[0027] In addition, the number of fall seconds of a polymer particle is measured as follows. cylindrical [with the diameter equipped with vibrator of 86mm, a die length / of 168mm /, and an outlet diameter of 10.5mm] — a 100ml propylene system block copolymer (A) is put into a funnel. The time amount (second) to which a 100ml propylene system block polymer (A) falls is measured vibrating a funnel by vibrator.

[0028] Moreover, as for the propylene system block copolymer (A) used by this invention, it is desirable for the numbers of rubber lumps with a diameter of 0.1mm or more contained in the T-die shaping film to be or less [100cm] five pieces / 2. the propylene system block copolymer (A) used by above this inventions — a melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) — 0.1-150g/— it is preferably desirable for 10 minutes 1.0-100g / that they are 5 - 50g / 10 minutes especially preferably for 10 minutes.

[0029] In the above-mentioned range, MFR is excellent in the fluidity and the moldability and can also fabricate a certain propylene system block copolymer in a large-sized article.

[the manufacture approach of a propylene system block copolymer (A)] — the above propylene system block copolymers (A) used by this invention Under existence of a specific catalyst, it sets at the first polymerization process. For example, a propylene homopolymer particle, Or ethylene and/or the carbon atomic numbers 4-10alpha - An olefin content is 5 or less % of the weight of a propylene andalpha. - An olefin random-copolymer particle is formed. Subsequently It sets at the second polymerization process and they are the above-mentioned propylene homopolymer particle, or a propylene andalpha. - Under existence of an olefin random-copolymer particle, they are a rubber-like propylene andalpha. - It is obtained by making the particle of an olefine copolymer form.

[0030] It sets to this invention and they are the above-mentioned propylene andalpha. - An olefin random copolymer and/or a rubber-like propylene, andalpha - In an olefine copolymer, they are the carbon atomic numbers

4-10 α . — The configuration unit guided from an olefin may be included. the specific catalyst used by this invention — concrete — magnesium, titanium, and a halogen — the [an indispensable component and solid-state / which uses magnesium, titanium, a halogen, and an inner electron donor as an indispensable component preferably /-like titanium catalyst component [a] and / the lth group of the periodic table -] — the high stereoregularity catalyst containing the organometallic compound catalyst component [b] containing an III group metal, for example, aluminum, and an external electron donor catalyst component [c] etc. is mentioned.

[0031] (Solid-state-like titanium catalyst component [a]) The magnesium compound which does not have the magnesium compound which has reducibility, and reducibility as a magnesium compound used for preparation of a solid-state-like titanium catalyst component [a] can be mentioned. Here, as a magnesium compound which has reducibility, the magnesium compound which has magnesium and a carbon to carbon bond, or magnesium and hydrogen bond, for example can be mentioned.

[0032] As a concrete example of the magnesium compound which has such reducibility Dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dipropyl magnesium, Dibutyl magnesium, diamyl magnesium, dihexyl magnesium, Dialkylmagnesiums, such as didecyl magnesium; An ethyl magnesium chloride, A propyl magnesium chloride, a butyl magnesium chloride, a hexyl magnesium chloride, alkyl magnesium halide [, such as an amino magnesium chloride,]; — alkoxy magnesium [, such as butyl ethoxy magnesium]; — ethyl butyl magnesium — The magnesium compound which has different alkyl groups, such as octyl butyl magnesium; monoalkyl magnesium halide, such as butyl magnesium halide, etc. can be mentioned.

[0033] These magnesium compounds can also be used independently and may form the organoaluminium compound and complex compound which are mentioned later. Moreover, these magnesium compounds may be liquids or may be solid-states. As a concrete example of the magnesium compound which does not have reducibility Magnesium halides, such as a magnesium chloride, a magnesium bromide, a magnesium iodide, and magnesium flux; A methoxy magnesium chloride, An ethoxy magnesium chloride, an isopropoxy magnesium chloride, a butoxy magnesium chloride, Alkoxy magnesium halide, such as an octoxy magnesium chloride; A phenoxy magnesium chloride, Phenoxy magnesium halide, such as a methylphenoxy magnesium chloride; Ethoxy magnesium, Isopropoxy magnesium, butoxy magnesium, n-octoxy magnesium, Alkoxy magnesium, such as 2-ethyl HEKISOKISHI magnesium; Phenoxy magnesium, Ant ROKISHI magnesium, such as dimethyl phenoxy magnesium; the carboxylate of magnesium, such as lauric-acid magnesium and magnesium stearate, etc. can be mentioned.

[0034] The magnesium compound which does not have such reducibility may be the compound guided from the magnesium compound which has the reducibility mentioned above, or a compound guided at the time of preparation of a catalyst component. What is necessary is just to contact the magnesium compound which has reducibility to compounds, such as a polysiloxane compound, a halogen content silane compound, a halogen content aluminium compound, ester, and alcohol, in order to guide the magnesium compound which does not have reducibility from the magnesium compound which has reducibility.

[0035] In addition, in this invention, a magnesium compound may be mixture with a complex compound with the metal of the above-mentioned magnesium compound and others other than the magnesium compound which does not have the magnesium compound which has the above-mentioned reducibility, and reducibility, a double compound, or other metallic compounds. Furthermore, you may be the mixture which combined two or more sorts of above-mentioned compounds.

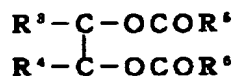
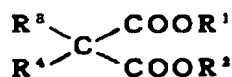
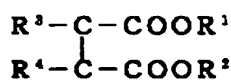
[0036] in this invention, the magnesium compound expressed with $Mg(OR)_2-pXp(s)$ (here — it is — R_1 — a hydrocarbon group — it is an about one to ten carbon atomic number hydrocarbon group preferably, and X shows a halogen and p is $0 \leq p \leq 2$), such as magnesium dihalide and dialkoxy magnesium, also in these is used preferably. In this invention, the tetravalent titanium compound shown, for example by $Ti(OR)_4-g$ (R is a hydrocarbon group, and X is a halogen atom and is $0 \leq g \leq 4$) or $Ti(OR)_4-h$ (R and X are the same as the above, and are $0 \leq h \leq 3$) can be mentioned as a titanium compound used for preparation of a solid-state-like titanium catalyst component [a]. More specifically Tori halogenation titanium; $Ti(OCH_3)_3$ Cl₃ of the tetra-halogenation titanium; $TiCl_3$ grade of $TiCl_4$, $TiBr_4$, and TiI_4 grade, $Ti(OC_2H_5)_3$ Cl₃ and $Ti(On-C_4H_9)_3$ Cl₃, $TiBr_3$, $Ti(OC_2H_5)_3$ (Oiso-C₄H₉) Tori halogenation alkoxy titanium [of Br₃ grade]; — $Ti(OCH_3)_2$ Cl₂, $Ti(OC_2H_5)_2$ Cl₂, $Ti(On-C_4H_9)_2$ Cl₂, and dihalogen-ized alkoxy titanium; $Ti(OCH_3)_2$ of $Ti(OC_2H_5)_2$ Br₂ grade — 3 Cl $Ti(OC_2H_5)_3$ Cl, $Ti(On-C_4H_9)_3$ Cl, Trialkoxytitanium monohalide, such as $Ti(OC_2H_5)_3$ Br; the tetra-alkoxy titanium of $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(On-C_4H_9)_4$, $Ti(Oiso-C_4H_9)_4$, and $Ti(O-2-ethylhexyl)_4$ grade etc. It can mention.

[0037] In these, a halogen content titanium compound, especially tetra-halogenation titanium are desirable still more desirable, and a titanium tetrachloride is used. These titanium compounds may be used independently and may be used combining two or more kinds. Furthermore, these titanium compounds may be diluted by the hydrocarbon compound or the halogenated hydrocarbon compound.

[0038] In this invention, it is desirable to use an electron donor (inner electron donor) on the occasion of preparation of a solid-state-like titanium catalyst component [a]. As an electron donor, the compound which has organic carboxylate and the frame specifically expressed with the following type is used by mentioning multiple-valued carboxylate or the organic carboxylate of polyhydric alcohol preferably.

[0039]

[Formula 1]



[0040] In the above-mentioned formula, R1 is a permutation or an unsubstituted hydrocarbon group, R2, R5, and R6 are a hydrogen atom, a permutation, or an unsubstituted hydrocarbon group independently, respectively, and R3 and R4 are a hydrogen atom, a permutation, or an unsubstituted hydrocarbon group independently, respectively. In addition, as for R3 and R4, it is desirable that at least one side is a permutation or an unsubstituted hydrocarbon group. Moreover, R3 and R4 are connected mutually and they may form cyclic structure.

[0041] The hydrocarbon group of the permutation which the hydrocarbon group of the permutation containing different atoms, such as N, O, and S, is mentioned as a hydrocarbon group of a permutation, for example, has structures, such as -C-O-C-, -COOR, -COOH, -OH, -SO₃H, -C-N-C-, and -NH₂, is mentioned. In these, the diester to which at least one side of R1 and R2 is guided from the dicarboxylic acid whose carbon atomic numbers are two or more alkyl groups is desirable.

[0042] As an example of multiple-valued carboxylate, diethyl succinate, succinic-acid dibutyl, Methyl diethyl succinate, alpha - Methyl glutaric-acid diisobutyl, malonic-acid dibutyl methyl, A diethyl malonate, an ethyl diethyl malonate, an isopropyl diethyl malonate, A butyl diethyl malonate, a phenyl diethyl malonate, a diethyl diethyl malonate, An allyl compound diethyl malonate, a diisobutyl diethyl malonate, a dinormal butyl diethyl malonate, Maleic-acid dimethyl, maleic-acid mono-octyl, a maleic-acid G soak chill, Maleic-acid diisobutyl, butyl maleic-acid diisobutyl, a butyl diethyl maleate, beta - Methyl glutaric-acid diisopropyl, ethyl succinic-acid JIARURIRU, Fumaric-acid G 2 - Ethylhexyl one, itaconic-acid diethyl, di-isobutyl itaconate, Aliphatic series polycarboxylic acid ester, such as a citraconic-acid G soak chill and citraconic-acid dimethyl; 1, 2-cyclohexane-carboxylic-acid diethyl, 1, 2-cyclohexane-carboxylic-acid diisobutyl, tetrahydrophthalic acid diethyl, Aliphatic series polycarboxylic acid ester, such as NAJIKKU acid diethyl; Phthalic-acid monoethyl, A dimethyl phthalate, a phthalic-acid methylethyl, phthalic-acid mono-isobutyl, A diethyl phthalate, ethyl phthalate isobutyl, phthalic-acid mono-normal butyl, Ethyl phthalate normal butyl, di-n-propyl phthalate, phthalic-acid diisopropyl, Di-n-butyl phthalate, diisobutyl phthalate, ***** n-pentyl, Phthalic-acid diisopentyl, ***** n-hexyl, phthalic-acid diisohexyl, Di-n-heptylphthalate, phthalic-acid diisoheptyl, di-n-octyl phthalate, Phthalic acid diisooctyl ester, di-n-heptylphthalate, phthalic-acid G 2 - Ethylhexyl, Didecyl phthalate, benzyl butyl phthalate, diphenyl phthalate, Naphthalene dicarboxylic acid dibutyl, naphthalene dicarboxylic acid dibutyl, Aromatic-polycarboxylic-acids ester, such as trimellitic acid triethyl and trimellitic acid dibutyl; the ester guided from heterocycle polycarboxylic acid, such as 3 and 4-flange carboxylic acid, can be mentioned.

[0043] As other examples of multiple-valued carboxylate, they are adipic-acid diethyl, diisobutyl adipate, diisopropyl sebacate, di-n-butyl sebacate, sebacic-acid n-octyl, and sebacic-acid G 2. - The ester guided from long-chain dicarboxylic acid, such as ethylhexyl one, can be mentioned. In these multiple-valued carboxylate, the compound which has the frame expressed with the general formula mentioned above is desirable; the ester guided especially from a phthalic acid, a maleic acid, a permutation malonic acid, etc. and two or more carbon atomic numbers alcohol is still more desirable, and especially the diester obtained by the reaction of a phthalic acid and two or more carbon atomic numbers alcohol is desirable.

[0044] In this invention, it faces preparing a solid-state-like titanium catalyst component, and electron donors other than multiple-valued carboxylate can be used if needed. As such an electron donor, nitrogen-containing electron donors, such as oxygenated electron donor; ammonia, such as ester of alcohols, phenols, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid, an organic acid, or an inorganic acid, the ether, an acid amide, an acid anhydride, and alkoxysilane, an amine, nitril, and isocyanate, etc. can be used.

[0045] More specifically A methanol, ethanol, propanol, a pentanol, A hexanol, an octanol, a dodecanol, octadecyl alcohol, Oleyl alcohol, benzyl alcohol, phenyl ethyl alcohol, Alcohols of the carbon atomic numbers 1-18, such as cumyl alcohol, isopropyl alcohol, and isopropyl benzyl alcohol; A phenol, Cresol, a xlenol, ethylphenol, a propyl phenol, Phenols of the carbon atomic numbers 6-20 which may have low-grade alkyl groups, such as a noryl phenol, a cumyl phenol, and a naphthol; An acetone, A methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetophenone, a benzophenone, The ketones of the carbon atomic numbers 3-15, such as a benzoquinone; An acetaldehyde, Propionaldehyde, octyl aldehyde, a benzaldehyde, a torr aldehyde, The aldehydes of the carbon atomic numbers 2-15, such as a naphth aldehyde; Methyl formate, Methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate, propyl acetate, acetic-acid octyl, Cyclohexyl acetate, propylene acid ethyl, ethyl valerianate, chloroacetic-acid methyl, Dichloroacetic acid ethyl, ethyl methacrylate, ethyl crotonate, cyclohexane-carboxylic-acid ethyl, Methyl benzoate, ethyl benzoate, benzoic-acid propyl, benzoic-acid butyl, Benzoic-acid octyl, benzoic-acid cyclohexyl, benzoic-acid phenyl, benzyl benzoate, Toluic-acid methyl, toluic-acid ethyl, toluic-acid amyl, ethyl ethyl benzoate, Anisic-acid methyl,

cyclohexene ***** n-hexyl, gamma-butyrolactone, Organic-acid ester of the carbon atomic numbers 2-30, such as delta-valerolactone, a coumarin, phthalide, and ethylene carbonate; Acetyl chloride, The acid halide of the carbon atomic numbers 2-15, such as benzoyl chloride, toluic-acid chloride, and anisic-acid chloride; Methyl ether, Ethyl ether, isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, Ether and the diethers of the carbon atomic numbers 2-20, such as tetrahydrofuran, anisole, and diphenyl epoxy-p-menthonaphthene; The acetic amide, Acid amides, such as a benzoic-acid amide and a toluic-acid amide; Monomethylamine, Ethylamine, diethylamine, tributylamine, a piperidine, tribenzylamine, Nitril, such as amines; acetonitriles, such as an aniline, a pyridine, picoline, and a tetramethylenediamine, a benzonitrile, and torr nitril; acid anhydrides, such as an acetic anhydride, phthalic anhydride, and a benzoic anhydride, etc. are used.

[0046] By the manufacture approach of the propylene system block copolymer concerning this invention, since the polymer obtained at the first polymerization process as solid-state-like titanium catalyst components [a] are the magnesium compound containing alcohol, a resultant with a titanium tetrachloride, especially a resultant in the inside of a hydrocarbon solvent becomes porosity, it is desirable. Moreover, in case the above magnesium compounds, a titanium compound, and an inner electron donator are contacted, the following particle-like support can be used and the solid-state-like titanium catalyst component [a] of a support support mold can also be prepared.

[0047] As such support, resin, such as aluminum₂O₃, SiO₂, B-2s O₃, MgO, CaO, TiO₂, and ZnO, Zn₂O, SnO₂, BaO and ThO, and a styrene-divinylbenzene copolymer, etc. can be mentioned, for example. Also in such support, SiO₂, aluminum 2O₃, MgO and ZnO, Zn₂O, etc. can be mentioned preferably. Especially, especially SiO₂ and MgO with big specific surface area and pore volume are desirable.

[0048] As for a solid-state-like titanium catalyst component [a], in this invention, it is desirable to make inorganic porosity pulverized coal support. As for the specific surface area of the supported solid-state-like titanium catalyst component [a], it is desirable that it is 200-800m²/g. Several concrete manufacture approaches of a these solid-states-like titanium catalyst component [a] are mentioned, and are described briefly [below].

(1) How to carry out catalytic reaction to a titanium compound, after carrying out catalytic reaction of the solution which consists of a magnesium compound, an electron donor, and a hydrocarbon solvent to an organometallic compound and depositing a solid-state, or while making it deposit.

(2) The approach of carrying out catalytic reaction of the titanium compound, after contacting [an organometallic compound and] and making the complex which consists of a magnesium compound and an electron donor react in a hydrocarbon.

(3) How to prepare inorganic or the organic support with which the magnesium compound was supported, and to contact a titanium compound subsequently from the mixture of the solution containing a magnesium compound, an electron donor, and a hydrocarbon solvent, and inorganic or organic support.

(4) How to carry out catalytic reaction of the alkoxy group content magnesium compound to a halogen content titanium compound in a hydrocarbon. At this time, an electron donor is used once.

(5) How to carry out catalytic reaction of the complex which consists of an alkoxy group content magnesium compound and an electron donor to a titanium compound.

(6) How to carry out catalytic reaction of it to a titanium compound after contacting in a hydrocarbon the complex which consists of an alkoxy group content magnesium compound and an electron donor to an organometallic compound.

[0049] Among these, the approach of of (1) and (5) is desirable. Although the contact conditions of each component which constitutes a solid-state-like titanium catalyst component [a] are the things of arbitration and it deals in them as long as the effectiveness of this invention is accepted, generally its following conditions are desirable. -50 degrees C - about 200 degrees C of contact temperature of each component are 0-100 degrees C preferably. As the contact approach, there are a mechanical approach by the rotation ball mill, the vibration mill, the jet mill, a medium churning grinder, etc., a method of contacting each component by churning to the bottom of existence of an inactive diluent, etc.

[0050] As an inactive diluent used in the case of this contact, a hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, etc. of aliphatic series or aromatic series are mentioned. Specifically, halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as saturated hydrocarbon, such as a hexane, a heptane, a cyclohexane, and n-Deccan, benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, alt.dichlorobenzene, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, and dichloroethane, etc. is mentioned. Especially, n-Deccan whose boiling point is about 90-150 degrees C or aromatic hydrocarbon, for example, toluene, a xylene, and ethylbenzene are used preferably.

[0051] Although the amount of each component used which is used in case a solid-state-like titanium catalyst component [a] is prepared and which was mentioned above changes with preparation approaches and cannot generally be specified, per one mol of magnesium compounds and about 0.01-5 mols of electron donors are 0.05-2 mols in amount preferably, and about 0.01-500 mols of titanium compounds are preferably used in the amount of 0.05-300 mols, for example.

[0052] Thus, the obtained solid-state-like titanium catalyst component [a] contains the electron donor as an indispensable component magnesium, titanium, a halogen, and if needed. this solid-state-like titanium catalyst component [a] — setting — a halogen/titanium (atomic ratio) — about 4-200 — desirable — about 5-100 — it is — said electron donor / titanium about 0.1-10 (mole ratio) — desirable — about 0.2- it is about 6 and, as for magnesium/titanium (atomic ratio), it is desirable about 1-100 and that it is about 20-50 preferably.

[0053] if this solid-state-like titanium catalyst component [a] is compared with commercial magnesium halide — magnesium halide with small crystal size — containing — usually — that specific surface area — more than about

50m²/g — desirable — about 80–1,000m²/g — it is about 200–800m²/g more preferably. As for such a solid-state-like titanium catalyst component [a], it is desirable that 10–500 micrometers of 20–300 micrometers of the mean particle diameter are 30–200 micrometers still more preferably.

[0054] In addition, the mean particle diameter of a solid-state-like titanium catalyst component [a] can be measured as follows. It extracts on the prepared slide for optical microscope photography under nitrogen-gas-atmosphere mind so that the dispersion liquid which specifically supplied and prepared the solid-state-like titanium catalyst component [a] so that concentration might become 1 – 5% of the weight to the Deccan solvent may not be contacted to air. And after covering the upper part with cover glass, the particle group of a catalyst is photoed by one 100 to 400 times the scale factor of this using an optical microscope. With the photoed image, a major axis and a minor axis are measured about 100 catalyst particles chosen as the arbitration, and let one half of the values of the sum be catalyst particle size. and an axis of abscissa — catalyst particle size and an axis of ordinate — the number of the catalyst particle below this catalyst particle size — carrying out — the 100 above-mentioned catalyst particles — being related — a logarithm — it plots on a probability paper. It is considered that the catalyst particle size with which the number of a catalyst particle is equivalent to 50 pieces based on the curve which connects this plot and is obtained is mean particle diameter (D50). On the other hand, the number of a catalyst particle asks for the catalyst particle size (D16) equivalent to 16 pieces, computes the ratio (D50/D16) of D50 and D16, and makes this geometric standard deviation (deltag).

[0055] Moreover, the solid-state-like titanium catalyst component [a] has configurations, such as a true globular shape, an ellipse globular shape, and granularity, preferably, and the aspect ratio of a particle is 1.5 or less especially preferably two or less still more preferably three or less preferably. This aspect ratio observes a catalyst particle-size group with an optical microscope, and is called for by measuring a major axis and a minor axis about 50 catalyst particles chosen on that occasion.

[0056] (Organometallic compound catalyst component [b]) the [which is used with a solid-state-like titanium catalyst component [a] by the manufacture approach of this invention / the lth group of the periodic table -] — as an organometallic compound catalyst component [b] of an III group metal, organoaluminium compounds, such as the following trialkylaluminiums, dialkyl aluminum halide, alkylaluminium sesquihalide, and alkylaluminum dihalide, are suitable.

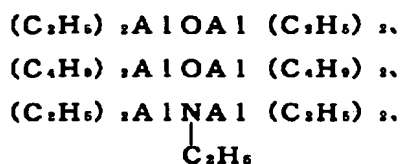
[0057] In addition, an organoaluminium compound can be suitably chosen according to the class of titanium catalyst component to be used. As such an organoaluminium compound, it is (i) R1mAl(OR2) nHpXq (R1 and R2 are hydrocarbon groups which usually contain preferably 1–15 carbon atoms [1–4] among a formula, and these may be mutually the same or may differ.), for example. X expresses a halogen atom and 0 < m ≤ 3 and n are [0 ≤ p ≤ 3 and q of 0 ≤ n ≤ 3 and p] the number of 0 ≤ q ≤ 3. m+n+p+q=3 [and] — it is — the organoaluminium compound expressed — (ii) The ** alkylation object of the lth group metal and aluminum which are expressed with N1AlR1m (N1 is Li, Na, and K among a formula, and R1 is the same as the above), R(iii)1R2M2 (R1 and R2 are the same as that of the above among a formula.) M2 — Mg, Zn, or Cd — it is — the [which is expressed] — the [II group or] — an III group's dialkyl compound is used.

[0058] The following compounds can be illustrated as an organoaluminium compound belonging to the aforementioned (i).

General formula R1mAl(OR2) 3- m (R1 and R2 are the same as the above among a formula.) m is general formula R1mAlX3-m (R1 is the same as the above among a formula.) which is the number of 1.5 ≤ m ≤ 3 preferably. It is general formula R1mAlH3-m (R1 is the same as the above among a formula.) whose X is a halogen and whose m is 0 < m ≤ 3 preferably. m is general formula R1mAl(OR2) nXp (R1 and R2 are the same as the above among a formula.) which is 2 ≤ m ≤ 3 preferably. X — a halogen, 0 < m ≤ 3, 0 ≤ n ≤ 3, and 0 ≤ q ≤ 3 — it is — m+n+q=3 — it is — the compound expressed can be mentioned.

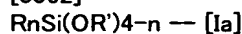
As an aluminium compound belonging to (i) More specifically Trialkenylaluminium; diethyl aluminum ethoxide, such as trialkylaluminium; TORISO prenyl aluminum, such as triethylaluminum and tributyl aluminum, Dialkyl aluminum alkoxides, such as dibutyl aluminum butoxide; Ethyl aluminum sesquithoxide, Alkylaluminium sesquialkoxides, such as butyl aluminum sesquibutoxide, On the partial target which has the average presentation expressed with R12.5aluminum (OR2)0.5 etc. Alkylaluminum by which alkoxy ** was carried out; A diethylaluminium chloride, Dialkyl aluminum halide, such as dibutyl aluminum chloride and diethyl aluminum bromide; Ethylaluminium sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as butyl aluminum sesquichloride and ethylaluminiumsesquibromide; Ethyl aluminum dichloride, propyl aluminum dichloride and butyl aluminum — a jib — the alkylaluminum; diethyl aluminum hydride halogenated partially [alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, etc.] — Dialkylaluminium hydrides, such as a dibutyl aluminum hydride; An ethyl aluminum dihydrido, Alkylaluminium dihydridos, such as a propyl aluminum dihydrido etc., Alkylaluminum hydrogenated partially [others]; Ethyl aluminum ethoxy chloride, The alkylaluminum which alkoxy-**(ed) and was halogenated partially [butyl aluminum butoxy chloride, ethyl aluminum ethoxy bromide, etc.] can be mentioned.

[0059] Moreover, the organoaluminium compound which two or more aluminum combined through the oxygen atom or the nitrogen atom as a compound similar to (i) can be mentioned. As such a compound, it is [0060], for example. [Formula 2]



[0061] **** can be mentioned. (External electron donor catalyst component [c]) the manufacture approach of this invention — setting — the [a solid-state-like titanium catalyst component [a] and the lth group of the periodic table -] — the organometallic compound catalyst component [b] of an III group metal — an arbitration component — the organic silicon compound shown by the following general formulas [Ia] other than said compound used as an inner electron donor as an external electron donor catalyst component [c] which constitutes a catalyst as an indispensable component preferably can also be used.

[0062]



[R and R' is a hydrocarbon group among a formula, and it is $0 < n < 4$.]

As an organic silicon compound shown by the above general formulas [Ia] Specifically Trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diisopropyl dimethoxysilane, t-butyl methyl dimethoxysilane, t-butyl methyl diethoxysilane, t-amyl methyl diethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, Phenylmethyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, bis-o-tolyldimethoxysilane, Bis-m-tolyldimethoxysilane, bis-p-tolyldimethoxysilane, Bis-p-tolyl diethoxysilane, bis-ethyl phenyl dimethoxysilane, Dicyclohexyl dimethoxysilane, cyclohexyl methyldimethoxysilane, Cyclohexyl methyldiethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, methyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, decyltrimethoxysilane, decyltrimethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, gamma - KURORU propyltrimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, ethyltriethoxysilane, vinyltriethoxysilane, T-butyltriethoxysilane, n-butyltriethoxysilane, iso-epoxybutyltriethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, Chlortriethoxysilane, an ethyl triisopropoxy silane, BINIRUTORI butoxysilane, Cyclohexyl tri-methoxy silane, cyclohexyl ethoxy silane, 2-norbornane trimethoxysilane, 2-norbornane triethoxysilane, 2-norbornanemethyldimethoxysilane, an ethyl silicate, silicic-acid butyl, A trimethyl phenoxy silane, a methyltriallyloxy (allyloxy) silane, vinyl tris (beta- methoxyethoxy silane), vinyltriacetoxysilane, dimethyl tetra-ethoxydisiloxane, etc. are used.

[0063] Among these, ethyltriethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, t-butyltriethoxysilane, vinyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, BINIRUTORI butoxysilane, diphenyldimethoxysilane, phenylmethyldimethoxysilane, bis-p-tolyldimethoxysilane, p-tolyl methyl dimethoxysilane, dicyclohexyl dimethoxysilane, cyclohexyl methyldimethoxysilane, 2-norbornane triethoxysilane, 2-norbornane methyldiethoxysilane, and diphenyl diethoxysilane are desirable.

[0064] Furthermore, the organic silicon compound shown by the following general formulas [IIa] can also be used as an electron donor catalyst component [c].



[— R1 is a cyclopentyl group which has a cyclopentyl group or an alkyl group among a formula, R2 is a radical chosen from the group which consists of a cyclopentyl group which has an alkyl group, a cyclopentyl group, and an alkyl group, R3 is a hydrocarbon group, and m is $0 \leq m \leq 2$.]

In the above-mentioned formula [IIa], R1 is a cyclopentyl group which has a cyclopentyl group or an alkyl group, and can mention the cyclopentyl group which has alkyl groups, such as 2-methyl cyclopentyl group, 3-methyl cyclopentyl group, 2-ethyl cyclopentyl group, 2, and 3-dimethyl cyclopentyl group, in addition to a cyclopentyl group as R1.

[0065] Moreover, in a formula [IIa], R2 is the radical of either of the SHIROPENCHIRU radicals which has an alkyl group, a cyclopentyl group, or an alkyl group, and can mention similarly the cyclopentyl group which has alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, and a hexyl group, or the cyclopentyl group illustrated as R1, and an alkyl group as R2, for example.

[0066] Moreover, in a formula [IIa], R3 is a hydrocarbon group and can mention hydrocarbon groups, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, and an aralkyl radical, as R3, for example. Among these, it is desirable to use the organic silicon compound whose R1 is a cyclopentyl group, whose R2 is an alkyl group or a cyclopentyl group and whose R3 is an alkyl group especially a methyl group, or an ethyl group.

[0067] As such an organic silicon compound, specifically Cyclopenthyldimethoxysilane, 2-methyl cyclopenthyldimethoxysilane, Trialkoxysilane, such as 2, 3-dimethylcyclopenthyldimethoxysilane, and cyclopenthyldiethoxysilane; Dicyclopenthyldimethoxysilane, Screw (2-methyl cyclopentyl) dimethoxysilane, screw (2, 3-dimethyl cyclopentyl) dimethoxysilane, Dialkoxy silanes, such as dicyclopenthyldiethoxysilane; Tricyclo pentyl methoxysilane, A tricyclo pentyl ethoxy silane, dicyclopentylethyl methoxysilane, Mono-alkoxysilane, such as JISHIKURO pentyl ethyl methoxysilane, dicyclopentylethyl ethoxysilane, cyclopentyl dimethyl methoxysilane, cyclopentyl diethyl methoxysilane, and a cyclopentyl dimethylethoxy silane, can be mentioned.

[0068] Organic carboxylate or organic silicon compounds are desirable among these electron donors, and a diether compound and/or a silane compound are desirable as an external electron donor catalyst component [c]. In the polymerization method of this invention, a solid-state-like titanium catalyst component [a] is converted into Ti atom per polymerization volume of 1l., and is usually preferably used in the amount of about 0.006 to 0.1 millimol about 0.0001 to 0.5 millimol. Moreover, an organometallic compound catalyst component [b] is used to one mol of titanium atoms in the precuring catalyst component in a polymerization system in an amount from which about 1–2000 mols

of metal atoms usually become about 5–500 mols preferably. Furthermore, an external electron donor catalyst component [c] is used if needed, and it is usually preferably desirable [a component] 0.5–50 mols per one mol of titanium atoms in a solid-state-like titanium catalyst component [a] to be especially used in the amount of 1–30 mols preferably 0.1–100 mols.

[0069] (Precuring) It is alpha to the solid-state-like titanium catalyst component [a] which forms the above catalysts for olefin polymerization in this invention. – It is desirable in order that carrying out precuring of the olefin, and forming and using a precuring catalyst component may control generating of the fines of the propylene system block copolymer accompanying catalyst collapse.

[0070] This precuring is the carbon atomic numbers 2–10alpha under coexistence of a hydrocarbon medium inactive, for example for the above solid-state-like titanium catalyst components [a]. – An olefin is performed a polymerization or by carrying out copolymerization. As an olefin of the carbon atomic numbers 2–10, for example Ethylene, a propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, 3-methyl –1 – Butene, 3, and 3-dimethyl –1 – Butene, 3-methyl –1 – A pentene, 4-methyl –1 – A pentene, 3-methyl –1 – Hexene, 3, 5, and 5-trimethyl –1 – A hexene, a vinyl cyclopentane, A vinyl cyclohexane etc. is mentioned. Among these A propylene, 3-methyl –1 – Butene, 3, and 3-dimethyl –1 – A butene, 3-methyl –1 – A pentene, 3-methyl –1 – A hexene, 3 and 5, 5-trimethyl –1 – A hexene, a vinyl cyclopentane, a vinyl cyclohexane, etc. are used preferably.

[0071] Specifically as an inert hydrocarbon medium used for precuring, halogenated hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon; ethylene chloride, such as alicycle group hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclohexane, and methylcyclopentane, toluene, and a xylene, and chlorobenzene, or such combination are mentioned. It is [among these] desirable to use aliphatic hydrocarbon, and it is desirable to use especially aliphatic hydrocarbon of 180 degrees C or less of boiling points.

[0072] It is desirable that it is the temperature which the precuring object to generate does not dissolve into an inert hydrocarbon medium substantially, and the reaction temperature in the case of precuring is [about] usually. – It is [about] preferably 20–100 degrees C. –It is desirable that it is 0–40 degrees C still more preferably 20–80 degrees C. Molecular weight modifiers, such as hydrogen, can also be used in precuring. the solid-state-like titanium catalyst components [a] with precuring above in this invention — it is preferably desirable to carry out so that a precuring object (2–200g) may generate preferably especially 1–500g 0.01–2000g per g.

[0073] Precuring may be performed by which approach of a batch type, half-continuous system, or continuous system. In the manufacture approach of the propylene system block copolymer (A) used by this invention, it is the first polymerization process under existence of the above mentioned catalyst for olefin polymerization, and is alpha other than a propylene or a propylene, and a small amount of propylene. – The polymerization of the mixture containing an olefin is carried out, and they are a propylene homopolymer particle or a propylene, and alpha. – An olefin random-copolymer particle is manufactured.

[0074] This process has a desirable continuation polymerization, although batch polymerization may also be a continuation polymerization. In the case of a continuation polymerization, you may be multistage [which uses at least one step using one curing units of two or more curing units / two or more steps of]. Although the polymerization of a propylene can be performed by the solvent suspension method, the bulk-polymerization method which uses a liquefied propylene as a solvent, a vapor-phase-polymerization method, etc., it is most desirable to perform a liquefied propylene by the bulk-polymerization method used as a solvent.

[0075] the case of a solvent suspension polymerization — as a polymerization solvent — a polymerization — an inactive hydrocarbon can be used. Specifically as such inert hydrocarbon, the hydrocarbon used in the case of precuring is mentioned. Aliphatic hydrocarbon is desirable and it is [among these] desirable to use especially aliphatic hydrocarbon of 180 degrees C or less of boiling points. Moreover, the molecular weight of polypropylene can be adjusted using hydrogen (chain transfer agent). a polymerization — usually — polymerization temperature — about –50–200 degrees C — desirable — about 50–100 degrees C — it is — ordinary pressure – 100kg/cm² is preferably carried out under the pressure of about 2–50kg/cm².

[0076] In the polymerization process of the above propylenes, although it is desirable to carry out homopolymerization of the propylene, copolymerization of the olefin of carbon atomic numbers 2–10 other than a small amount of propylene can be added and carried out to a propylene. Carbon atomic numbers 2–10alpha other than a propylene – As an olefin, they are ethylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, and the 3-methyl –1, for example. – A butene, 3-methyl –1 – A pentene, 4-methyl –1 – A pentene etc. can be used and you may use combining these.

[0077] alpha- other than such a propylene an olefin — this alpha- the configuration unit guided from an olefin — final — the inside of a polypropylene component — less than [5 mol %] — desirable — less than [4 mol %] — it is used so that it may exist in the amount not more than 3 mol % still more preferably. Thus, as for a melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load), it is [the polypropylene component formed] desirable 10–500g / that they are 10–300g / 10 minutes preferably for 10 minutes.

[0078] They are an amorphous propylene and alpha by the vapor phase polymerization after generating the crystalline propylene polymer section by using the approach of generating an amorphous propylene and the alpha olefin copolymer section by the vapor phase polymerization at the second polymerization process as a desirable approach after a vapor phase polymerization generates the crystalline propylene polymer section at the first polymerization process, or a monomer as a solvent. – The approach of generating the olefin copolymerization section is mentioned. Moreover, a polymer particle with the much more good shape of corpuscular character is

obtained by adding reactant reagents, such as oxygen and alcohol, especially at a vapor-phase-polymerization process.

[0079] When the polymerization (**) of an olefin is performed using the above catalysts for olefin polymerization, they are a propylene system block copolymer with the good shape of corpuscular character, especially an amorphous propylene and alpha. - Even if the olefine copolymer section is included so much, blocking etc. does not arise, but moreover, particle size distribution are good and the propylene system block-copolymer particle which was excellent in the shape of corpuscular character can be manufactured.

[0080] this invention — the polymerization temperature of an olefin — usually — about 0–130 degrees C — desirable — about 20–100 degrees C — a pressure — usually — ordinary pressure — 100kg/cm² is preferably set as about 2–50kg/cm². A propylene and alpha, such as a propylene homopolymer by which the polymerization was carried out at the first polymerization process, or a propylene ethylene copolymer — The limiting viscosity [eta] in the inside of 135-degree-C decalin of an olefin random copolymer is the range of 1.0 – 1.5 dl/g especially preferably 0.8 to 1.6 dl/g preferably 0.4 to 2.0 dl/g.

[0081] The polymer particle manufactured at the first polymerization process in the manufacture approach of this invention is porosity, and has the description of being a diameter of a large drop. For example, by the manufacture approach of the propylene system block copolymer used by this invention, the range of the mean particle diameter of a polymer particle is 1.0–4mm especially preferably 1.0–5mm preferably 0.8–8mm. Moreover, the pore volume of the polymer particle manufactured at the first polymerization process in the manufacture approach of this invention is 0.2 – 1 cc/g preferably 0.1 to 2 cc/g.

[0082] moreover, specific surface area — 5–500m²/g — it is in the range of 10–100m²/g preferably. They are a propylene, ethylene, and/or the carbon atomic numbers 4–10alpha, without newly adding a catalyst preferably in the manufacture approach of this invention in the second polymerization process which follows the first polymerization process. - The polymerization of the mixture with an olefin is carried out, and they are a rubber-like propylene and alpha. - The particle of an olefine copolymer is made to form.

[0083] a rubber-like propylene and alpha- alpha- of the configuration unit / ethylene guided from the propylene of an olefine copolymer, and/or the carbon atomic numbers 4–10 the weight ratio of all the configuration units guided from an olefin — 40 / 60 – 80/20 — desirable — 50 / 50 – 75/25 — it is the range of 55 / 45 – 70/30 especially preferably. Moreover, a rubber-like propylene and alpha – 40 – 20 % of the weight of rates in the whole propylene block copolymer (A) of an olefine copolymer is in 35 – 25% of the weight of the range preferably especially 45 to 15% of the weight.

[0084] As for the second polymerization process, depending on the vapor-phase-polymerization approach is desirable. Although a batch polymerization method is sufficient as this vapor-phase-polymerization approach, its continuation polymerization method is desirable. Moreover, when depending on a continuation polymerization method, the single stage which consists of single curing units is sufficient, and you may consist of two or more stages. The rubber-like propylene and alpha manufactured at the second polymerization process – As for the limiting viscosity [eta] measured in 135-degree-C decalin solvent of an olefine copolymer, it is preferably desirable for there to be 1.5 – 8.0 dl/g in the range of 2.0 – 6.0 dl/g preferably especially 1.0 to 10.0 dl/g.

[0085] As for the mean particle diameter of the propylene system block-copolymer (A) particle manufactured through the first polymerization process and the second polymerization process, it is preferably desirable for there to be 1–5mm in the range of 1.0–4mm preferably especially 0.8–10mm. As for the bulk density of the propylene system block-copolymer (A) particle manufactured by the approach of this invention, it is desirable for there to be 0.25–0.50g/ml in the range of 0.30–0.40g/ml preferably especially.

[0086] Setting to this invention, a propylene system block copolymer (A) is a propylene system block copolymer (A), ethylene, and alpha. - It is preferably used at 60 – 90% of the weight of a rate still more preferably 50 to 90% of the weight 40 to 97% of the weight to 100 % of the weight of total quantities of olefin random-copolymer rubber (B) and an inorganic bulking agent (C).

[0087] Ethylene and alpha - The ethylene and alpha used by olefin random-copolymer rubber (B) this invention - Olefin random-copolymer rubber (B) is ethylene and the carbon atomic numbers 3–20alpha. - It is random polymer rubber with an olefin, and a consistency (ASTM D 1505) is usually less than three three or more 0.855 g/cm^{0.887} g/cm still more preferably less than three 0.889 g/cm three or more 0.865 g/cm preferably less than three three or more 0.850 g/cm 0.891 g/cm.

[0088] Such carbon atomic numbers 3–20alpha - Specifically as an olefin, they are a propylene, 1-butene, 1-pentene, and the 4-methyl -1. - A pentene, 3-methyl -1 - A pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-decene, etc. are mentioned. Especially, they are the carbon atomic numbers 3–10alpha. - An olefin, especially carbon atomic numbers 4–8alpha - An olefin is desirable.

[0089] the ethylene and alpha- used by this invention olefin random-copolymer rubber (B) — a melt flow rate (MFR; ASTM D 1238, 190 degrees C, 2.16kg load) — usually — 0.001 – 15g / 10 minutes — desirable — 0.005–15g/— they are 0.01 – 10g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes. this ethylene and alpha- the refractive index of olefin random-copolymer rubber (B) — 1.4700–1.4950 — it is preferably desirable 1.4720–1.4950, and that it is 1.4750–1.4950 still more preferably. This refractive index is measured with a sodium line (lambda₀=589.3nm) using an ABBE refractive-index meter according to the approach of ASTM D 542.

[0090] such ethylene and alpha- the configuration unit to which olefin random-copolymer rubber (B) is led from ethylene — 60 – 90-mol % (ethylene content) — desirable — % of the amount of 70 – 88 mols — it is — alpha- of the above carbon atomic numbers 3–20 It is desirable to contain preferably the configuration unit drawn from an

olefin in % of the amount of 12-30 mols 10-30-mol%.

[0091] Ethylene and alpha - As olefin random-copolymer rubber (B), ethylene and 1-butene random-copolymer rubber, ethylene, 1-octene random-copolymer rubber, etc. are specifically used preferably. It sets to this invention and they are ethylene and alpha. - Olefin random-copolymer rubber (B) is a propylene system block copolymer (A), ethylene, and alpha. - It is preferably used at 5 - 25% of the weight of a rate still more preferably five to 30% of the weight two to 30% of the weight to 100 % of the weight of total quantities of olefin random-copolymer rubber (B) and an inorganic bulking agent (C).

[0092] 0.1-3 micrometers of mean particle diameter of the inorganic bulking agent (B) of the impalpable powder used by inorganic bulking agent (B) this invention of impalpable powder are 0.5-2.7 micrometers preferably. As an inorganic bulking agent (B) of such impalpable powder Specifically Impalpable powder talc, a kaolinite, baking clay, a BAIROFI light, Natural silicic acid, such as a sericite and a WORASU night, or silicate, precipitated calcium carbonate, Carbonates, such as whiting and a magnesium carbonate, an aluminum hydroxide, Oxides, such as hydroxides, such as a magnesium hydroxide, a zinc oxide, a zinc white, and a magnesium oxide, Powdered bulking agents, such as synthetic silicic acid, such as a water calcium silicate, water aluminum silicate, water silicic acid, and a silicic anhydride, or silicate; Flake-like bulking agent; basicity magnesium sulfate whiskers, such as a mica, A titanite-acid calcium whisker, a boric-acid aluminum whisker, sepiolite, Balloon-like bulking agents, such as fibrous bulking agent [, such as PMF (Processed Minefial Fiber), a SONOTO light, titanite-acid potash and ERESUTADAITO,], a glass balloon, and a fly ash balloon, etc. can be used.

[0093] In this invention, the impalpable powder of talc is preferably used also among these. In addition, the mean particle diameter of talc can be measured by the liquid phase sedimentation approach. Moreover, even if not processed, surface treatment of the inorganic bulking agent (B) used by this invention, especially the talc may be carried out beforehand, specifically as an example of this surface treatment, processing agents, such as a silane coupling agent, a higher fatty acid, a fatty-acid metal salt, a partial saturation organic acid, organic titanate, resin acid, and a polyethylene glycol, are used -- chemical or physical processing is mentioned. If the talc with which such surface treatment was performed is used, the polyolefin resin constituent excellent also in weld reinforcement, paintwork, and fabrication nature can be obtained.

[0094] The above inorganic bulking agents (B) can be used independently, and two or more sorts can be combined and they can be used. Setting to this invention, the inorganic bulking agent (C) of impalpable powder is a propylene system block copolymer (A), ethylene, and alpha. - It is preferably used at 5 - 20% of the weight of a rate still more preferably three to 25% of the weight one to 30% of the weight to 100 % of the weight of total quantities of olefin random-copolymer rubber (B) and an inorganic bulking agent (C).

[0095] The polyolefin resin constituent concerning polyolefin resin constituent this invention is [a propylene system block copolymer (A) and] ethylene and alpha at least. - It contains at a specific rate which described above olefin random-copolymer rubber (B) and the inorganic bulking agent (C) of impalpable powder. In addition to each above component, the polyolefin resin constituent concerning this invention may contain a hydrogenation block copolymer, other resin, other elastomers, various additives, etc. if needed.

[0096] The water garnish of the aromatic series vinyl compound and conjugated diene block copolymer which consists of a block polymerization unit (X) drawn from aromatic series vinyl and a block polymerization unit (Y) drawn from conjugated diene as the above-mentioned hydrogenation block copolymer is mentioned. The gestalt of such the aromatic series vinyl compound and a conjugated diene block copolymer of a configuration is for example, $X(YX)_n$. Or $(XY)_n$ [n is shown by one or more integers].

[0097] Among these, $X(YX)_m$ The thing of the gestalt of $X-Y-X$ is especially desirable and it is on a concrete target. A polystyrene-polybutadiene-polystyrene block copolymer, a polystyrene-polyisoprene-polystyrene block copolymer, and a polystyrene-polyisoprene butadiene-polystyrene block copolymer are desirable. As such a hydrogenation block copolymer, specifically The water garnish (SEP) of a styrene isoprene block copolymer, the water garnish (SEPS; polystyrene polyethylene / propylene polystyrene block copolymer) of a styrene isoprene styrene block copolymer, The water garnish (SEB) of a styrene butadiene block copolymer, the water garnish (SEBS; polystyrene polyethylene / butylene polystyrene block copolymer) of a styrene butadiene styrene block copolymer, etc. are mentioned. More specifically HYBRAR (trade name; Kuraray Co., Ltd. make), Clayton (Kraton)G (product made from Shell Chemistry), Cariflex TR (product made from Shell Chemistry), Solpren (the Philips PETORORI femme company make), Euro PUREN SOLT (product made from ANITCHI), tough PUREN (Asahi Chemical Co., Ltd. make), Solpren - T (Japanese elastomer company make), JSRTR (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make), Electrification STR (electrochemistry company make), a Queen tuck (Nippon Zeon Co., Ltd. make), a tough tech (Asahi Chemical Co., Ltd. make) (above, trade name), etc. are mentioned.

[0098] As other above-mentioned resin, thermoplastics or thermosetting resin can be used and, specifically, it is alpha, such as poly1 butene. - An olefin homopolymer or alpha - An olefine copolymer, alpha - Denaturation olefin polymers, such as a copolymer of an olefin and a vinyl monomer and maleic-anhydride denaturation polypropylene, nylon, a polycarbonate, ABS plastics, polystyrene, a polyvinyl chloride, polyphenylene oxide, petroleum resin, phenol resin, etc. can be used.

[0099] As other above-mentioned elastomers, they are the above-mentioned ethylene and alpha. - An amorphous elastic copolymer, conjugated diene system rubber, etc. which use olefins other than olefin random-copolymer rubber (B) as a principal component can be mentioned. Moreover, as the above-mentioned additive, flow nature amelioration agents, such as a nucleating additive, an antioxidant, a hydrochloric-acid absorbent, a heat-resistant stabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, an antistatic agent, a flame retarder, a pigment, a

color, a dispersant, copper inhibitor, a neutralizer, a foaming agent, a plasticizer, a cellular inhibitor, a cross linking agent, and a peroxide, a weld on-the-strength amelioration agent, etc. are mentioned.

[0100] The polyolefin resin constituent concerning this invention is obtained by carrying out melting kneading of each above component with a single screw extruder, a multi-screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc. serially, coincidence or after inserting in and kneading to a Henschel mixer, a V type blender, a tumbler blender, a ribbon blender, etc. at a target. Also among these, when equipment excellent in kneading engine performance, such as a multi-screw extruder, a kneader, and a Banbury mixer, is used, each component accumulates [can obtain the polyolefin resin constituent of the high quality distributed more by homogeneity, and] and is desirable.

[0101]

[Effect of the Invention] The mold goods which whose polyolefin resin constituent concerning this invention is cheap, are excellent in a fluidity, and are excellent in rigidity and shock resistance can be offered. And mold goods with the high-class feeling which presents low gloss can be prepared. Since it has the above effectiveness, the polyolefin resin constituent concerning this invention can be used for an extensive application, and is used especially suitable for the application of the inner sheathing material for automobiles, an electrical-part case, etc.

[0102] As automobile interior material, a door trim, a front pillar garnish, a center pillar garnish, a rear quarter trim, a kicking plate, a door pocket, etc. can be mentioned, for example. Moreover, as an automobile sheathing material, a bumper etc. can be mentioned, for example.

[0103]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples at all. In addition, in the following example and the example of a comparison, each physical properties are the following, and were made and measured.

(1) MFRMFR is ASTM. Based on D1238, it measured under 230 degrees C and 2.16kg load.

(2) Bending elastic modulus (FM)

A bending elastic modulus (FM) is ASTM. Based on D790, it measured on condition that the following.

[0104] <Test condition> test piece : 12.7mm(width of face) x6.4mm(thickness) x127mm (die length)

: between spans — 100mm bending rate: — 2mm part (3) Izod impactive strength (IZ) for /

Izod impactive strength (IZ) is ASTM. Based on D256, it measured on condition that the following.

[0105] <test condition> ** whenever: -30-degree-C test piece: — 12.7mm(width of face) x6.4mm(thickness) x64mm (die length)

The notch measured machining (4) gloss gloss on condition that 60-degree-60 " (illuminating-angle-light-receiving angle) using the NDH[by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.]-300A gloss meter.

[0106]

[Example 1] Inserted 70g [of solid-state catalyst components which are [preparation of before polymerization catalyst] following, and were made and prepared], and triethylaluminum 36ml, 2, 5-dimethyl -3, and 3-screw (methoxymethyl) heptane 12ml, and 70l. of heptanes into the autoclave of 200l. of inner capacity, maintained at the internal temperature of 5 degrees C, inserted 210g of propylenes, the solid-state component was made to sediment after churning for 60 minutes, and the supernatant was removed. Again, 70l. of heptanes was inserted into the autoclave. This actuation was repeated again and the slurry of a last polymerization catalyst was prepared.

<Preparation of solid-state catalyst component> nitrogen gas fully permuted, diethoxy magnesium 10g and toluene 500ml were inserted in the round bottom flask with a capacity [possessing an agitator] of 500ml, and it considered as the suspension condition. Subsequently, a temperature up is carried out further and diethyl phthalate 15ml is added at 100 degrees C, and subsequently to 115 degrees C, the temperature up of the temperature in a system was carried out, the viscosity in a room temperature added dimethylpolysiloxane 40ml of 100cSt(s), and it was made to carry out a temperature up to 50 degrees C, inserted in and agitating 500ml of titanium tetrachlorides of a room temperature in this, and to react after adding G iso-octyl phthalate 52ml for 2 hours. The supernatant was removed after reaction termination, and it processed for 15 minutes at 100 degrees C using toluene 800ml and 200ml of titanium tetrachlorides, and washed 3 times at 100 degrees C using toluene 1000ml further. It processed, newly agitating 8g [of sodium stearates], and toluene 800ml, and 200ml of titanium tetrachlorides at 100 degrees C in addition for 2 hours after that, n-40-degree C heptane 1000ml was washed 8 times after that, and the solid-state catalyst component was obtained. When Ti content in this solid-state catalyst component was measured, it was 2.5 % of the weight.

Dicyclopenthyll dimetoxysilane 0.4ml/an hour was continuously supplied to the annular reactor of 66l. of [polymerization] inner capacity as an external electron donor 0.3g [/] and triethylaluminum 1ml/an hour an hour, having used the propylene an hour in 30kg /, and having used 350 Ns l./[an hour and] and the above-mentioned catalyst slurry as the solid-state catalyst component (a1) for hydrogen, and the bulk polymerization of the propylene was carried out to it in the filled-liquid condition that a gaseous phase does not exist. The temperature of an annular reactor was 65 degrees C, and pressures were 3.6MPa(s).

[0107] Subsequently, the slurry obtained as mentioned above was continuously sent to bessel curing units of 70l. of inner capacity, and the bulk polymerization of a propylene was performed further. The propylene was supplied in 15kg /and hydrogen was supplied to curing units in 260 Ns l./[in an hour] in an hour. The polymerization of a propylene was performed by the polymerization temperature of 59 degrees C, and pressure 3.4MPa. Subsequently, after making the slurry obtained by performing the above-mentioned polymerization gasify and performing gas-solid separation, gaseous-phase copolymerization of delivery, ethylene, and a propylene was continuously performed for polypropylene homopolymer powder in the vapor-phase-polymerization vessel of 480l. of inner capacity. This

copolymerization was performed on condition that hydrogen / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.03 with ethylene / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.46 with ethylene, ethylene, and a propylene, hydrogen, ethylene, and a propylene, the polymerization temperature of 70 degrees C, and pressure 0.5MPa.

[0108] The description of the propylene system block copolymer obtained as mentioned above etc. is shown in the 1st table.

[Preparation [a polyolefin resin constituent and its mold goods]] The obtained propylene system block-copolymer 70 weight section, 14 weight sections [may be called EBR trade name TAFUMA A1050, the Mitsui Chemicals, Inc. make, and the following], [ethylene and] [1-butene random-copolymer rubber] Talc [bulking agent; melting kneading of the product K-1 (trademark) made from Fuji Talc Industry and the mean-particle-diameter 2micrometer] 16 weight section was carried out at 210 degrees C with the twin screw extruder, and the pellet of a polyolefin resin constituent was prepared using the pelletizer.

[0109] The metal mold of a corner guard mold is used for the obtained constituent, and it is an injection molding machine [Niigata Engineering Right NN220alpha] at the molding temperature of 230 degrees C, and the die temperature of 30 degrees C. Injection molding was carried out, mold goods were prepared, and the gloss of these mold goods was measured according to the above-mentioned approach. Moreover, a bending elastic modulus and the Izod impactive strength in -30 degrees C were measured about these mold goods according to the above-mentioned approach. These results are shown in the 2nd table.

[0110]

[The example 1 of a comparison] Inserted 70g [of the same solid-state catalyst components as the solid-state catalyst component used in the [preparation of before polymerization catalyst] example 1], and triethylaluminum 13ml, and 65l. of heptanes into the autoclave of 200l. of inner capacity, maintained at the internal temperature of 5 degrees C, inserted 195g of propylenes, the solid-state component was made to sediment after churning for 60 minutes, and the supernatant was removed. Again, 70l. of heptanes was inserted into the autoclave. This actuation was repeated again and the last polymerization catalyst slurry was prepared.

the annular reactor of 66l. of [polymerization] inner capacity — a propylene — 30kg/[an hour and] and hydrogen — 270 Ns l./[an hour and] and the above-mentioned catalyst slurry — a solid-state catalyst component (a2) — carrying out — as a 0.3g [/ / an hour and] and triethylaluminum 1ml/hour, and external electron donor — cyclohexyl methyl dimetoxysilane (DH) — it supplied continuously 0.4ml/hour, and the bulk polymerization of the propylene was carried out in the filled-liquid condition that a gaseous phase does not exist. The temperature of an annular reactor was 65 degrees C, and pressures were 3.6MPa(s).

[0111] Subsequently, the slurry obtained as mentioned above was continuously sent to bessel curing units of 70l. of inner capacity, and the bulk polymerization of a propylene was performed further. The propylene was supplied in 15kg /and hydrogen was supplied to curing units in 220 Ns l./[in an hour] in an hour. The polymerization was performed by the polymerization temperature of 64 degrees C, and pressure 3.4MPa. Subsequently, after making the slurry obtained by performing the above-mentioned polymerization gasify and performing gas-solid separation, gaseous-phase copolymerization of delivery, ethylene, and a propylene was continuously performed for polypropylene homopolymer powder in the vapor-phase-polymerization vessel of 480l. of inner capacity. This copolymerization was performed on condition that hydrogen / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.01 with ethylene / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.4 with ethylene, ethylene, and a propylene, hydrogen, ethylene, and a propylene, the polymerization temperature of 70 degrees C, and pressure 0.5MPa.

[0112] The description of the propylene system block copolymer obtained as mentioned above etc. is shown in the 1st table.

In [preparation of polyolefin resin constituent and its mold goods] example 1, it carried out like the example 1 except having used the propylene system block copolymer obtained in this example 1 of a comparison instead of the propylene system block copolymer obtained in the example 1. The physical-properties result of mold goods is shown in the 2nd table.

[0113]

[Example 2] The bulk polymerization of the propylene was carried out in the filled-liquid condition that supply continuously the catalyst slurry [a solid-state catalyst component (a1)] which used the propylene in 30kg /in an hour, and used hydrogen for the annular reactor of 66l. of [polymerization] inner capacity in 350 Ns l./[an hour and] and the above-mentioned example 1 as a 0.3g [/ / an hour and] and triethylaluminum 1ml/hour, and external electron donor, and a gaseous phase does not exist dicyclopenthyll dimetoxysilane 0.4ml/an hour. The temperature of an annular reactor was 65 degrees C, and pressures were 3.6MPa(s).

[0114] Subsequently, the slurry obtained as mentioned above was continuously sent to bessel curing units of 70l. of inner capacity, and the bulk polymerization of a propylene was performed further. The propylene was supplied in 15kg /and hydrogen was supplied to curing units in 260 Ns l./[in an hour] in an hour. The polymerization was performed by the polymerization temperature of 59 degrees C, and pressure 3.4MPa. Subsequently, after making the slurry obtained by performing the above-mentioned polymerization gasify and performing gas-solid separation, gaseous-phase copolymerization of delivery, ethylene, and a propylene was continuously performed for polypropylene homopolymer powder in the vapor-phase-polymerization vessel of 480l. of inner capacity. This copolymerization was performed on condition that hydrogen / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.11 with ethylene / [mole-ratio / [/ / (ethylene + propylene) /]] 0.43 with ethylene, ethylene, and a propylene, hydrogen, ethylene, and a propylene, the polymerization temperature of 70 degrees C, and pressure 0.5MPa.

[0115] The description of the propylene system block copolymer obtained as mentioned above etc. is shown in the

1st table.

In [preparation of polyolefin resin constituent and its mold goods] example 1, it carried out like the example 1 except having used the propylene system block copolymer obtained in this example 2 instead of the propylene system block copolymer obtained in the example 1. The physical-properties result of mold goods is shown in the 2nd table.

[0116]

[Table 1]

第 1 表

| | 実施例 1 | 比較例 1 | 実施例 2 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| プロピレン系ブロック共重合体 | | | |
| 23℃n-デカン不溶成分 | | | |
| ペンタッド分率 (mmmm) [%] | 98.0 | 96.5 | 97.9 |
| [η] nc [dl/g] | 0.79 | 0.80 | 0.79 |
| MFR [g/10分] | 200 | 190 | 200 |
| 23℃n-デカン不溶成分量 [wt%] | 79 | 80 | 79 |
| 23℃n-デカン可溶成分 | | | |
| [η] na [dl/g] | 5.6 | 5.5 | 2.5 |
| C3含有量/C2含有量 (重量比) | 66/34 | 69/31 | 69/31 |
| 23℃n-デカン可溶成分量 [wt%] | 21 | 20 | 21 |
| [η] na/[η] nc | 7.1 | 6.9 | 3.2 |
| 平均粒径 [nm] | 1.590 | 1.580 | 1.590 |
| 見かけ嵩密度 [g/ml] | 0.38 | 0.39 | 0.38 |
| パウダー落下秒数 [秒/100ml-5リマ] | 7 | 7 | 8 |
| MFR [g/10分] | 28 | 29 | 58 |
| 曲げ弾性率 [MPa] | 940 | 750 | 950 |
| -30℃でのアイゾット衝撃強度 [J/m] | 78 | 68 | 66 |
| 光沢 [%] | 20 | 23 | 55 |

(註) C3含有量：プロピレンから誘導される構成単位含有量

C2含有量：エチレンから誘導される構成単位含有量

[0117]

[Table 2]

第 2 表

| | 実施例 1 | 比較例 1 | 実施例 2 |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| ポリオレフィン樹脂組成物の組成 [重量部] | | | |
| プロピレンブロック共重合体 | 70 | 70 | 70 |
| EBR | 14 | 14 | 14 |
| タルク | 16 | 16 | 16 |
| 成形品の物性 | | | |
| MFR [g/10分] | 15 | 15 | 33 |
| FM [MPa] | 1680 | 1490 | 1670 |
| -30℃でのアイゾット衝撃強度 [J/m] | 110 | 115 | 85 |
| 光沢 [%] | 12 | 13 | 46 |

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30196

(P 2 0 0 2 - 3 0 1 9 6 A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002. 1. 31)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ド (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| C08L 53/00 | | C08L 53/00 | 4J002 |
| C08F 4/602 | | C08F 4/602 | 4J028 |
| 10/06 | | 10/06 | |
| C08K 3/00 | | C08K 3/00 | |
| C08L 23/08 | | C08L 23/08 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全17頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-218614 (P 2000-218614)

(22) 出願日 平成12年7月19日 (2000. 7. 19)

(71) 出願人 596059945

株式会社グランドポリマー

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 板 倉 啓 太

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株

式会社グランドポリマー内

(72) 発明者 酒 井 郁 典

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株

式会社グランドポリマー内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系ブロック共重合体 (1) 40~97重量%と、エチレン含量60~90モル%のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム2~30重量%と、微粉末の無機充填剤1~30重量%とからなる。(1)はMg、Ti、ハロゲン、電子供与体およびAlを含有する触媒を用いて調製され、23°Cn-デカン不溶成分のmmm分率が97.5%以上、極限粘度が0.4~2.0dl/g、(1)における割合が50~80重量%であり、該共重合体の23°Cn-デカン可溶成分の極限粘度が1.0~10.0dl/g、プロピレンから誘導される構成単位/エチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィンから誘導される全構成単位の重量比が40/60~80/20であり、(1)における割合が50~20重量%である。

【効果】 安価で流動性、剛性と耐衝撃性に優れ、しかも、低光沢を呈する高級感のある成形品を調製することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロピレン系ブロック共重合体(A) 40～97重量%と、

エチレン含量が60～90モル%であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B) 2～30重量%と、

微粉末の無機充填剤(C) 1～30重量%とからなるポリオレフィン樹脂組成物であり、

該プロピレン系ブロック共重合体(A)は、

触媒成分としてマグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体およびアルミニウムを含有するオレフィン重合用触媒を用いて調製され、(a)該共重合体(A)の23℃n-デカン不溶成分の¹C-NMRで測定されるペンタッドアイソタクティシティ(mmmm分率)が、97.5%以上であり、(b)該23℃n-デカン不溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{nc}$ が、0.4～2.0dl/gであり、(c)該23℃n-デカン不溶成分のプロピレン系ブロック共重合体(A)における割合が50～80重量%であり、(d)該共重合体(A)の23℃n-デカン可溶成分の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$ が、1.0～10.0dl/gであり、(e)該23℃n-デカン可溶成分のプロピレンから誘導される構成単位/エチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィンから誘導される全構成単位の重量比が40/60～80/20であり、(f)該23℃n-デカン可溶成分のプロピレン系ブロック共重合体(A)における割合が50～20重量%であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】前記プロピレン系ブロック共重合体(A)の23℃n-デカン可溶成分の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$ と、23℃n-デカン不溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{nc}$ との比($[\eta]_{na}/[\eta]_{nc}$)が4～8であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】前記プロピレン系ブロック共重合体(A)が、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分[a]と、周期律表第I族～第III族金属を含む有機金属化合物触媒成分[b]と、外部電子供与体触媒成分[c]とを含む高立体規則性触媒の存在下に、

第一の重合工程で、プロピレン、またはプロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィンとを含む混合物を1段または多段で、液状プロピレンを溶媒とする塊状重合法、または気相重合法により重合させてプロピレン単独重合体粒子、またはエチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィン含量が5重量%以下のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子を形成し、

次いで、第二の重合工程において、前記第一の重合工程で得られたプロピレン単独重合体粒子またはプロピレン

・ α -オレフィンランダム共重合体粒子の存在下に、プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィンとを含む混合物を1段または多段で気相重合法により共重合させてゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体の粒子を形成させることにより調製されたブロック共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】前記固体状チタン触媒成分[a]が、アルコール成分を含有するマグネシウム化合物と、四塩化チタンとを炭化水素溶媒中で反応させた反応生成物であることを特徴とする請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項5】前記外部電子供与体触媒成分[c]が、ジエーテル化合物および/またはシラン化合物であることを特徴とする請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項6】前記第一の重合工程で形成されたプロピレン単独重合体粒子またはエチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィン含量が5重量%以下のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子の空隙率が10～50%であることを特徴とする請求項5に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項7】前記微粉末の無機充填剤(B)の平均粒径が0.1～3 μ mであることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、剛性に優れるとともに、耐衝撃性にも優れたポリオレフィン樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、特に特定のプロピレン系ブロック共重合体を主成分とするポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】プロピレン系ブロック共重合体たとえば結晶性プロピレン重合体部(樹脂部)と非晶性プロピレン・エチレン共重合体部(ゴム部)とからなるプロピレン系ブロック共重合体、オレフィン系エラストマーおよび微粉末の無機充填剤からなるポリオレフィン樹脂組成物は、剛性が高く、かつ耐低温衝撃性が優れていることから、自動車部品、家電部品等に広く使用されている。

【0003】これらの用途の中でも、特に優れた耐低温衝撃強度の要求される自動車部品用途では、高い耐衝撃強度が要求されるため、従来は、プロピレン系ブロック共重合体に、エチレン・プロピレンゴム等のオレフィン系エラストマーやスチレン系のエラストマーを大量に配合して耐衝撃強度を向上させ、これらの配合による剛性の低下を防止するために、更にタルク等の無機充填剤を大量に配合することが考えられたが、無機充填剤を大量に配合し過ぎる耐衝撃強度が低下するという問題があっ

た。

【0004】ポリオレフィン樹脂組成物の耐衝撃性を向上させる手段の1つとして、プロピレンブロック共重合体のゴム分を増加させることが考えられるが、従来、プロピレンブロック共重合体粒子においては、ゴム部の量が多くなるにつれて、この重合体粒子が粘着しあうため、重合体の流動性が低下してしまったり、またプロピレン系ブロック共重合体粒子を気相重合で製造する場合は、重合器の壁に重合体粒子が粘着して、重合を停止しなければならない等のトラブルを招くことがあり、プロピレン系ブロック共重合体粒子におけるゴム部の割合が制限されていた。

【0005】プロピレン系ブロック共重合体、オレフィン系エラストマーおよび微粉末の無機充填剤とからなるポリオレフィン樹脂組成物の耐衝撃性を向上させる手段の1つとして、特開平9-506319号公報では、第一の重合工程でマグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分を用いて、結晶性ポリプロピレン部分を製造し、第二の重合工程でいわゆるメタロセン触媒を用いて、非晶性プロピレン・エチレン共重合体部分を製造して得られるプロピレン系ブロック共重合体を使用する技術が開示されている。

【0006】しかしながら、この技術では、第一の重合工程後、触媒を失活させる工程が必要であり、プロピレン系ブロック共重合体の製造工程が複雑になるという欠点がある。ところで、自動車、家電用途に使用されるポリオレフィン製の成形品は、光沢が要求される用途がある一方、光沢が低い成形品は高級感があるところから、低光沢が要求される用途がある。

【0007】したがって、流動性に優れ、剛性と耐衝撃性に優れる成形品、しかも、低光沢を呈する成形品をも調製することが可能で、自動車用内外装材用途に好適なポリオレフィン樹脂組成物の出現が望まれている。

【0008】

【発明の目的】本発明の第1の目的は、剛性と耐衝撃性に優れる成形品を調製することができる、自動車用内外装材用途に好適なポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、安価で流動性に優れるポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。

【0009】本発明の第3の目的は、低光沢を呈する成形品を調製することが可能なポリオレフィン樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【発明の概要】本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系ブロック共重合体(A)40~97重量%と、エチレン含量が60~90モル%であるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)2~30重量%と、微粉末の無機充填剤(C)1~30重量%とからなるポリオレフィン樹脂組成物であり、該プロピレン系ブロック共重合体(A)は、触媒成分としてマグ

ネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体およびアルミニウムを含有するオレフィン重合用触媒を用いて調製され、(a)該共重合体(A)の23℃n-デカン不溶成分の¹³C-NMRで測定されるペンタッドアイソタクティシティ(mmmm分率)が、97.5%以上であり、

(b)該23℃n-デカン不溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{nc}$ が、0.4~2.0dl/gであり、(c)該23℃n-デカン不溶成分のプロピレン系ブロック共重合体(A)における割合が50~80重量%であり、(d)該共重合体(A)の23℃n-デカン可溶成分の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$ が、1.0~10.0dl/gであり、

(e)該23℃n-デカン可溶成分のプロピレンから誘導される構成単位/エチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィンから誘導される全構成単位の重量比が40/60~80/20であり、(f)該23℃n-デカン可溶成分のプロピレン系ブロック共重合体

(A)における割合が50~20重量%であることを特徴としている。

【0011】前記プロピレン系ブロック共重合体(A)の23℃n-デカン可溶成分の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$ と、23℃n-デカン不溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{nc}$ との比($[\eta]_{na}/[\eta]_{nc}$)が4~8であることが望ましい。前記プロピレン系ブロック共重合体(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分[a]と、周期律表第I族~第III族金属を含む有機金属化合物触媒成分[b]と、外部電子供与体触媒成分[c]とを含む高立体規則性触媒の存在下に、第一の重合工程で、プロピレン、またはプロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィンとを含む混合物を1段または多段で、液状プロピレンを溶媒とする塊状重合法、または気相重合法により重合させてプロピレン単独重合体粒子、またはエチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィン含量が5重量%以下のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子を形成し、次いで、第二の重合工程において、前記第一の重合工程で得られたプロピレン単独重合体粒子またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子の存在下に、プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィンとを含む混合物を1段または多段で気相重合法により共重合させてゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体の粒子を形成させることにより調製されたブロック共重合体であることが好ましい。

【0012】前記固体状チタン触媒成分[a]は、アルコール成分を含有するマグネシウム化合物と、四塩化チタンとを炭化水素溶媒中で反応させた反応生成物であることが好ましい。前記外部電子供与体触媒成分[c]は、ジエテル化合物および/またはシラン化合物であ

ることが好ましい。

【0013】前記第一の重合工程で形成されたプロピレン単独重合体粒子またはエチレンおよび／または炭素原子数4～10の α -オレフィン含量が5重量%以下のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子の空隙率は、10～50%であることが好ましい。なお、本明細書においては、「エチレン」を「 α -オレフィン」に含めて取り扱うこととする。また、「重合」は、単独重合だけでなく、共重合をも含めて用いる場合がある。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物について具体的に説明する。本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系ブロック共重合体(A)とエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)と微粉末の無機充填剤(C)とからなる。

【0015】プロピレン系ブロック共重合体(A)

本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体

(A)は、触媒成分としてマグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体(内部電子供与体および／または外部電子供与体)およびアルミニウムを含有する触媒を用いて調製される、プロピレンとエチレンおよび／または炭素原子数4～10の α -オレフィンとからなる。

【0016】本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、23℃ n -デカン溶媒により、23℃ n -デカン不溶成分と23℃ n -デカン可溶成分とに分別することができる。

【23℃ n -デカン不溶成分】本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)の23℃ n -デカン不溶成分は、 n -デカン溶媒を用い、プロピレン系重合体を130℃で完全に溶解した後冷却し、濾過分離を23℃で行なったときに得られる固体部(樹脂成分)であり、プロピレンから誘導される構成単位を85～100モル%、好ましくは95～100モル%の量で、プロピレン以外の炭素原子数2～10の α -オレフィンたとえばエチレンから誘導される構成単位を0～15モル%、好ましくは0～5モル%の量で含有しているプロピレン単独重合部分またはプロピレン・エチレンランダム共重合体等の結晶性のプロピレン・ α -オレフィン共重合部分である。

【0017】このようなプロピレン以外の炭素原子数2～10の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの組合わせなどが挙げられる。この23℃ n -デカン不溶成分は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.4～2.0dl/g、好ましくは0.5～1.6dl/g、特に好ましくは0.7～1.4dl/gである。

【0018】また、この23℃ n -デカン不溶成分は、 ^{13}C -NMRで測定されるペンタッドアイソタクティシティ(I_s) [ペンタッド分率(mmmm分率)]が97.5%以上、好ましくは98.0%以上である。このペンタッドアイソタクティシティ(I_s)が97.5%以上であるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、剛性に優れた成形品を調製することができる。

【0019】なお、このペンタッドアイソタクティシティ(I_s)は、エイ・ザムベル(A. Zambelli)らにより、Macromolecules 6, 925 (1973)に提案された方法、すなわち ^{13}C -NMR法(核磁気共鳴法)によって測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクティック分率であり、プロピレン単位が5個連続してアイソタクティック結合したプロピレンモノマー単位の分率である。

【0020】 ^{13}C -NMRスペクトルにおけるピークの帰属は、Macromolecules 8, 687 (1975)の記載に基づいて行なわれる。 ^{13}C -NMRは、フーリエ変換NMR

【500MHz(水素核測定時)】装置を用いて、周波数125MHzで、20,000回の積算測定することにより、シグナル検出限界を0.001まで向上させて測定することができる。

【0021】また、上記のような23℃ n -デカン不溶成分は、ASTM D1238に準拠して、230℃、2.16kg荷重下で測定されるメルトフローレート(MFR)が、10～200g/10分、好ましくは20～150g/10分であることが望ましい。23℃ n -デカン不溶成分のプロピレン系ブロック共重合体(A)における割合は、55～85重量%、好ましくは60～80重量%、特に好ましくは65～75重量%である。

【0022】【23℃ n -デカン可溶成分】本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)の23℃ n -デカン可溶成分は、実質的にプロピレン系ブロック共重合体(A)の非晶質部分(ゴム成分)であり、プロピレン系ブロック共重合体(A)中のプロピレンとエチレンおよび／または炭素原子数4～10の α -オレフィンとの共重合部分、主としてエチレンとプロピレンとの共重合部分である。

【0023】炭素原子数4～10の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの組合わせなどが挙げられる。本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)の23℃ n -デカン可溶成分は、エチレンおよび／または炭素原子数4～10の α -オレフィンから誘導される構成単位を20～60モル%、好ましくは30～50モル%、特に好ましくは30～45モル%の量で含有し、プロピレンから誘導される構成単位を80～40モル%、好ましくは70～50モル%、特に好ましくは70～55モル%の

量で含有している。

【0024】また、この23℃n-デカン可溶成分は、135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$ が1.0~10dl/g、好ましくは2~9dl/g、特に好ましくは3~8dl/gである。プロピレン系ブロック共重合体(A)は、(23℃n-デカン可溶成分の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]_{na}$)/

(23℃n-デカン不溶成分の135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]_{nc}$)が4~8、好ましくは4.5~7.5、特に好ましくは5~7の範囲にあることが望ましい。この $[\eta]_{na}/[\eta]_{nc}$ が上記範囲内にあるプロピレン系ブロック共重合体(A)を用いると、低光沢を呈する成形品を調製できるポリオレフィン樹脂組成物が得られる。また、このプロピレン系ブロック共重合体(A)は、ジェル等が殆どなく流動性が優れているので、流動性に優れたポリオレフィン樹脂組成物を得ることができる。

【0025】23℃n-デカン可溶成分のプロピレン系ブロック共重合体(A)における割合は、45~15重量%、好ましくは40~20重量%、特に好ましくは35~25重量%の範囲である。本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、前述のような高結晶性の23℃n-デカン不溶成分とともに、上記のような23℃n-デカン可溶成分を上記の特定割合で含有しているため、剛性に優れるとともに耐衝撃性にも優れた成形品を調製することができる。

【0026】【プロピレン系ブロック共重合体(A)】

本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体

(A)は、粒子状であることが好ましく、具体的には、平均粒径が0.8~10mm、好ましくは1~5mm、特に好ましくは1.0~4mmであり、見かけ嵩密度が0.25~0.80g/ml、好ましくは0.30~0.50g/mlであり、落下秒数が5~15秒/100ml-ポリマー、好ましくは5~10秒/100ml-ポリマーの粒子であることが望ましい。

【0027】なお、ポリマー粒子の落下秒数は、下記のように測定される。バイブレーターを装着した直径86mm、長さ168mm、出口直径10.5mmの円筒型ロートに100mlのプロピレン系ブロック共重合体

(A)を入れる。バイブレーターでロートを振動させながら、100mlのプロピレン系ブロック共重合体(A)が落下する時間(秒)を測定する。

【0028】また、本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、そのTダイ成形フィルム中に含有される直径0.1mm以上のゴム塊数が、5個/100cm²以下であることが望ましい。上記のような本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃、2.16kg荷重)が、0.1~150g/10分、好ましくは1.0~100g/10分、特に好ましくは5~

50g/10分であることが望ましい。

【0029】MFRが上記範囲内にあるプロピレン系ブロック共重合体は、流動性、成形性に優れており、大型品に成形することもできる。

【プロピレン系ブロック共重合体(A)の製造方法】上記のような、本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体(A)は、たとえば特定の触媒の存在下に、第一の重合工程において、プロピレン単独重合体粒子、またはエチレンおよび/または炭素原子数4~10の α -オレフィン含量が5重量%以下のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子を形成し、次いで、第二の重合工程において、上記プロピレン単独重合体粒子またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子の存在下に、ゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体の粒子を形成させることにより得られる。

【0030】本発明においては、上記プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体および/またはゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体中に、炭素原子数4~10の α -オレフィンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。本発明で用いられる特定の触媒は、具体的には、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分、好ましくはマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび内部電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分[a]と、周期律表第I族~第III族金属たとえばアルミニウムを含む有機金属化合物触媒成分[b]と、外部電子供与体触媒成分[c]とを含む高立体規則性触媒などが挙げられる。

【0031】(固体状チタン触媒成分[a])固体状チタン触媒成分[a]の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。ここで、還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0032】このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミノ塩化マグネシウム等のアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム；エチルブチルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム等の異なるアルキル基を有するマグネシウム化合物；ブチルマグネシウムハライド等のモノアルキルマグネシウムハライドなどを挙げることができる。

【0033】これらのマグネシウム化合物は、単独で用

10

20

30

40

50

いることもできるし、後述する有機アルミニウム化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらのマグネシウム化合物は、液体であっても固体であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウム等のアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウム等のフェノキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、*n*-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウム等のアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

【0034】これらの還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元性を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコールなどの化合物と接触させればよい。

【0035】なお、本発明において、マグネシウム化合物は、上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

【0036】本発明においては、これらの中でも、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^1)_2 \cdot X$ 、(ここで、 R^1 は炭化水素基、好ましくは炭素原子数1~10程度の炭化水素基であり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 2$ である。)で表わされるマグネシウム化合物が好ましく用いられる。本発明において、固体状チタン触媒成分 [a] の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $Ti(OR)_4 \cdot X_p$ 、(R は炭化水素基であり、 X はハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である)、あるいは $Ti(OR)_h \cdot X_p$ 、(R および X は上記と同じであり、 $0 \leq h \leq 3$ である)で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 等のテトラハロゲン化チタン； $TiCl_3$ 等のトリハロゲン化チタン； $Ti(OR)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、

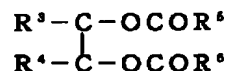
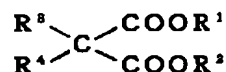
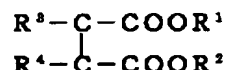
$Ti(On-C_4H_9)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl$ 等のトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OR)_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ 等のジハロゲン化ジアルコキシチタン； $Ti(OR)$ 、 $Ti(OC_2H_5)$ 、 $Ti(On-C_4H_9)$ 、 $Ti(OC_2H_5)$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br$ 等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OR)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(On-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3$ 等のテトラアルコキシチタンなどを挙げることができる。

【0037】これらの中では、ハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに好ましくは四塩化チタンが用いられる。これらチタン化合物は、単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、これらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

【0038】本発明において、固体状チタン触媒成分 [a] の調製に際して、電子供与体 (内部電子供与体) を用いることが好ましい。電子供与体としては、有機カルボン酸エステル、好ましくは多価カルボン酸エステルまたは多価アルコールの有機カルボン酸エステルが挙げられ、具体的には、下記式で表わされる骨格を有する化合物が用いられる。

【0039】

【化1】



【0040】上記の式において、 R^1 は、置換または非置換の炭化水素基であり、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基であり、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭化水素基である。なお、 R^3 、 R^4 は、少なくとも一方が置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。また、 R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。

【0041】置換の炭化水素基としては、N、O、Sなどの異原子を含む置換の炭化水素基が挙げられ、たとえば $-C-O-C-$ 、 $-COOR$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-C-N-C-$ 、 $-NH_2$ などの構造を有する置換の炭化水素基が挙げられる。これらの中では、 R

¹、R²の少なくとも一方が、炭素原子数が2以上のアルキル基である、ジカルボン酸から誘導されるジエステルが好ましい。

【0042】多価カルボン酸エステルの具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、マロン酸ジブチルメチル、マロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、アリルマロン酸ジエチル、ジイソブチルマロン酸ジエチル、ジノルマルブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジイソオクチル、マレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジイソブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジイソプロピル、エチルコハク酸ジアリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソブチル、シトラコン酸ジイソオクチル、シトラコン酸ジメチル等の脂肪族ポリカルボン酸エステル；1,2-シクロヘキサカルボン酸ジエチル、1,2-シクロヘキサカルボン酸ジイソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチル等の脂肪族ポリカルボン酸エステル；フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸モノノルマルブチル、フタル酸エチルノルマルブチル、フタル酸ジ*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ*n*-ペンチル、フタル酸ジイソペンチル、フタル酸ジ*n*-ヘキシル、フタル酸ジイソヘキシル、フタル酸ジ*n*-ヘプチル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ*n*-オクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ*n*-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ジブチル等の芳香族ポリカルボン酸エステル；3,4-フランジカルボン酸等の異節環ポリカルボン酸から誘導されるエステルなどを挙げることができる。

【0043】多価カルボン酸エステルの他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ*n*-ブチル、セバシン酸*n*-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等の長鎖ジカルボン酸から誘導されるエステルなどを挙げることができる。これらの多価カルボン酸エステルの中では、前述した一般式で表わされる骨格を有する化合物が好ましく、中でも、フタル酸、マレイン酸、置換マロン酸などと、炭素原子数2以上のアルコールとから誘導されるエステルがさらに好ましく、フタル酸と炭素原子数2以上のアルコールとの反応により得られるジエステ

ルが特に好ましい。

【0044】本発明では、固体状チタン触媒成分を調製するに際して、多価カルボン酸エステル以外の電子供与体を必要に応じて用いることができる。このような電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシラン等の含酸素電子供与体；アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体などを用いることができる。

【0045】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール等の炭素原子数1~18のアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノリルフェノール、クミルフェノール、ナフトール等の低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノン等の炭素原子数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒド等の炭素原子数2~15のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピレン酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸エチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、シクロヘキセンカルボン酸ジ*n*-ヘキシル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン等の炭素原子数2~30の有機酸エステル；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド等の炭素原子数2~15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエポキシ-p-メンタン等の炭素原子数2~20のエーテル類やジエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド等の酸アミド類；メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチレンジアミン等のアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等のニトリ

ル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸等の酸無水物などが用いられる。

【0046】本発明に係るプロピレン系ブロック共重合体の製造方法では、固体状チタン触媒成分 [a] は、アルコールを含有するマグネシウム化合物と、四塩化チタンとの反応生成物、特に炭化水素溶媒中での反応生成物であると、第一の重合工程で得られる重合体が多孔質になるため好ましい。また、上記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させる際に、下記のような粒子状担体を用い、担体担持型の固体状チタン触媒成分 [a] を調製することもできる。

【0047】このような担体としては、たとえば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 Zn_2O 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO およびスチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の樹脂などを挙げることができる。これらの担体の中でも、好ましくは SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Zn_2O などを挙げることができる。中でも、比表面積、細孔容積の大きな SiO_2 、 MgO が特に好ましい。

【0048】本発明においては、固体状チタン触媒成分 [a] は、無機多孔微粉体に担持させたものであることが好ましい。担持された固体状チタン触媒成分 [a] の比表面積は、 $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これら固体状チタン触媒成分 [a] の具体的な製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて、固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体とからなる錯体を、炭化水素中で有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒を含む溶液と、無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を調製し、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(4) アルコキシ基含有マグネシウム化合物を、炭化水素中でハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(5) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(6) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を、炭化水素中で有機金属化合物と接触させた後、チタン化合物と接触反応させる方法。

【0049】これらのうちでは、(1) と (5) の方法が好ましい。固体状チタン触媒成分 [a] を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められる限り任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。各成分の接触温度は、 $-50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 程度、好

ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により各成分を接触させる方法などがある。

【0050】この接触の際に使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロゲン化炭化水素などが挙げられる。具体的には、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、*n*-デカン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、オルトジクロロベンゼン、塩化メチレン、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。中でも、沸点が $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度の *n*-デカンまたは芳香族炭化水素類たとえばトルエン、キシレン、エチルベンゼンが好ましく用いられる。

【0051】固体状チタン触媒成分 [a] を調製する際に用いられる上述したような各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当たり、電子供与体は約0.01～5モル、好ましくは0.05～2モルの量で、チタン化合物は約0.01～500モル、好ましくは0.05～300モルの量で用いられる。

【0052】このようにして得られた固体状チタン触媒成分 [a] は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与体を必須成分として含有している。この固体状チタン触媒成分 [a] において、ハロゲン/チタン（原子比）は約4～200、好ましくは約5～100であり、前記電子供与体/チタン（モル比）約0.1～10、好ましくは約0.2～約6であり、マグネシウム/チタン（原子比）は約1～100、好ましくは約20～50であることが望ましい。

【0053】この固体状チタン触媒成分 [a] は、市販のハロゲン化マグネシウムと比較すると、結晶サイズの小さいハロゲン化マグネシウムを含み、通常その比表面積が約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは約 $80 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約 $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である。このような固体状チタン触媒成分 [a] は、その平均粒径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0054】なお、固体状チタン触媒成分 [a] の平均粒径は、下記のようにして測定することができる。具体的には、デカン溶媒に濃度が1～5重量%になるように固体状チタン触媒成分 [a] を投入して調製した分散液を空気と接触させないよう窒素雰囲気下で光学顕微鏡撮影用プレパラート上に採取する。そして、その上部をカバーガラスで覆った後、触媒の粒子群を光学顕微鏡を用いて100～400倍の倍率で撮影する。撮影した画像により、その任意に選んだ100個の触媒粒子について長軸と短軸を測定し、その和の1/2の値を触媒粒径とする。そして、横軸を触媒粒径、縦軸を該触媒粒径以下

の触媒粒子の個数とし、上記 100 個の触媒粒子に関し、対数確率紙上にプロットする。該プロットを結んで得られる曲線に基づき触媒粒子の個数が 50 個に相当する触媒粒径を平均粒径 (D_{50}) と見なす。一方、触媒粒子の個数が 16 個に相当する触媒粒径 (D_{16}) を求め、 D_{50} と D_{16} との比 (D_{50}/D_{16}) を算出し、これを幾何標準偏差 (δg) とする。

【0055】また、固体状チタン触媒成分 [a] は、好ましくは真球状、楕円球状、顆粒状等の形状を有しており、粒子のアスペクト比が好ましくは 3 以下、さらに好ましくは 2 以下、特に好ましくは 1.5 以下である。このアスペクト比は、触媒粒径群を光学顕微鏡で観察し、その際に選んだ 50 個の触媒粒子について長軸と短軸を測定することにより求められる。

【0056】(有機金属化合物触媒成分 [b]) 本発明の製造方法で固体状チタン触媒成分 [a] とともに用いられる周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物触媒成分 [b] としては、下記のようなトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライド等の有機アルミニウム化合物が好適である。

【0057】なお、有機アルミニウム化合物は、使用するチタン触媒成分の種類に合わせて適宜選択することができる。このような有機アルミニウム化合物としては、たとえば

(i) $R^1_3Al(OR^2)_3 \cdot H_2X$ 、

(式中、 R^1 および R^2 は、炭素原子を通常 1～15 個、好ましくは 1～4 個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X は、ハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) N^1AlR^1 、

(式中、 N^1 は Li、Na、K であり、 R^1 は前記と同じ) で表わされる第 I 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、

(iii) $R^1R^2M^2$

(式中、 R^1 および R^2 は上記と同様である。 M^2 は Mg、Zn または Cd である) で表わされる第 II 族または第 III 族のジアルキル化合物が用いられる。

【0058】前記の (i) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。

一般式 $R^1_3Al(OR^2)_3$ 、

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)、

一般式 $R^1_3AlX_3$ 、

(式中、 R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である)、

一般式 $R^1_3AlH_3$ 、

(式中、 R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$

である)、

一般式 $R^1_3Al(OR^2)_3 \cdot X$ 、

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ。 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である) で表わされる化合物などを挙げるができる。

(i) に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウム等のトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、 $R^1_3Al(OR^2)_3$ など で表わされる平均組成を有する部分的に、アルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなど、その他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げるができる。

【0059】また、(i) に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して 2 以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物としては、たとえば、

【0060】

【化 2】

$(C_2H_5)_3AlOAl(C_2H_5)_3$ 、

$(C_2H_5)_3AlOAl(C_2H_5)_3$ 、

$(C_2H_5)_3AlNAl(C_2H_5)_3$ 、

C_2H_5

【0061】などを挙げるができる。(外部電子供与体触媒成分 [c]) 本発明の製造方法において、固体状チタン触媒成分 [a] および周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物触媒成分 [b] とともに任意成分好ましくは必須成分として触媒を構成する外部電子供

与体触媒成分 [c] として、内部電子供与体として用いられる前記化合物の他に、下記のような一般式 [I a] で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。

【0062】



【式中、RおよびR'は、炭化水素基であり、 $0 < n < 4$ である】

上記のような一般式 [I a] で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ (allyloxy) シラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなどが用いられる。

【0063】このうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが好ましい。

【0064】さらに電子供与体触媒成分 [c] として、下記のような一般式 [II a] で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



【式中、R¹は、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R²は、アルキル基、シクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基からなる群より選ばれる基であり、R³は、炭化水素基であり、mは $0 \leq m \leq 2$ である。】

10 上記式 [II a] において、R¹は、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R¹としては、シクロペンチル基以外に、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができる。

20 【0065】また、式 [II a] において、R²は、アルキル基、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基のいずれかの基であり、R²としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、またはR¹として例示したシクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基を同様に挙げることができる。

30 【0066】また、式 [II a] において、R³は、炭化水素基であり、R³としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基などの炭化水素基を挙げることができる。これらのうちでは、R¹がシクロペンチル基であり、R²がアルキル基またはシクロペンチル基であり、R³がアルキル基、特にメチル基またはエチル基である有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

40 【0067】このような有機ケイ素化合物として、具体的には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス (2-メチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ビス (2,3-ジメチルシクロペンチル) ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類などを挙げることができる。

50 【0068】これらの電子供与体のうち、有機カルボン酸エステル類あるいは有機ケイ素化合物類が好ましく、

外部電子供与体触媒成分 [c] としては、ジエーテル化合物および/またはシラン化合物が好ましい。本発明の重合方法においては、固体状チタン触媒成分 [a] は、重合容積 1 リットル当たり Ti 原子に換算して、通常は約 0.0001~0.5 ミリモル、好ましくは約 0.006~0.1 ミリモルの量で用いられる。また、有機金属化合物触媒成分 [b] は、重合系中の予備重合触媒成分中のチタン原子 1 モルに対し、金属原子が、通常約 1~2000 モル、好ましくは約 5~500 モルとなるような量で用いられる。さらに、外部電子供与体触媒成分 [c] は、必要に応じて用いられ、固体状チタン触媒成分 [a] 中のチタン原子 1 モル当たり、通常、0.1~100 モル、好ましくは 0.5~50 モル、特に好ましくは 1~30 モルの量で用いられることが好ましい。

【0069】(予備重合) 本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒を形成する固体状チタン触媒成分 [a] に α -オレフィンを予備重合させて、予備重合触媒成分を形成して用いることが触媒崩壊に伴うプロピレン系ブロック共重合体の微粉の発生を抑制するため好ましい。

【0070】この予備重合は、上記のような固体状チタン触媒成分 [a] に、たとえば不活性な炭化水素媒体の共存下に、炭素原子数 2~10 の α -オレフィンを重合または共重合させることにより行なわれる。炭素原子数 2~10 のオレフィンとしては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどが挙げられ、これらのうち、プロピレン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサンなどが好ましく用いられる。

【0071】予備重合に用いられる不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。これらのうち、脂肪族炭化水素を用いることが好ましく、特に沸点 180℃ 以下の脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【0072】予備重合の際の反応温度は、生成する予備重合体を実質的に不活性炭化水素媒体中に溶解しないような温度であることが好ましく、通常約 -20~+100℃、好ましくは約 -20~+80℃、さらに好ましく

は 0~+40℃ であることが望ましい。予備重合においては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。本発明では、予備重合は、上記のような固体状チタン触媒成分 [a] 1 g 当たり 0.01~2000 g、好ましくは 1~500 g、特に好ましくは 2~200 g の予備重合体が生ずるように行なうことが望ましい。

【0073】予備重合は、バッチ式、半連続式あるいは連続式のいずれの方法で行なってもよい。本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体 (A) の製造方法においては、前記したオレフィン重合用触媒の存在下に、第一の重合工程で、プロピレン、またはプロピレンと少量のプロピレン以外の α -オレフィンとを含む混合物を重合させて、プロピレン単独重合体粒子、またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体粒子を製造する。

【0074】この工程は、バッチ重合でも、連続重合であってもよいが、連続重合が好ましい。連続重合の場合、1つの重合器を用いる1段でも2以上の重合器を用いる2段以上の多段であってもよい。プロピレンの重合は、溶媒懸濁法、液状プロピレンを溶媒とする塊状重合法、気相重合法などによって行なうことができるが、液状プロピレンを溶媒とする塊状重合法で行なうことが最も好ましい。

【0075】溶媒懸濁重合の場合、重合溶媒としては、重合不活性な炭化水素を用いることができる。このような不活性炭化水素としては、具体的には、予備重合の際に用いられる炭化水素が挙げられる。これらのうち、脂肪族炭化水素が好ましく、特に沸点 180℃ 以下の脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。また、水素(連鎖移動剤)を用いて、ポリプロピレンの分子量を調節することができる。重合は、通常、重合温度が約 -50~200℃、好ましくは約 50~100℃で、常圧~100 kg/cm²、好ましくは約 2~50 kg/cm² の圧力下で実施される。

【0076】上記のようなプロピレンの重合工程においては、プロピレンを単独重合させることが好ましいが、プロピレンに少量のプロピレン以外の炭素原子数 2~10 のオレフィンを加えて共重合させることもできる。プロピレン以外の炭素原子数 2~10 の α -オレフィンとしては、たとえば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどを用いることができ、これらを組合せて用いてもよい。

【0077】このようなプロピレン以外の α -オレフィンは、この α -オレフィンから誘導される構成単位が、最終的にポリプロピレン成分中に、5モル%以下、好ましくは4モル%以下、さらに好ましくは3モル%以下の量で存在するように用いられる。このようにして形成されるポリプロピレン成分は、メルトフローレート(MF

10

20

30

40

50

R ; ASTM D 1238, 230℃、2.16kg(荷重) が、10～500g/10分、好ましくは10～300g/10分であることが望ましい。

【0078】好ましい方法としては、第一の重合工程で気相重合により結晶性プロピレン重合体部を生成した後、第二の重合工程で気相重合により非晶性プロピレン・ α -オレフィン共重合体部を生成する方法、あるいはモノマーを溶媒として結晶性プロピレン重合体部を生成した後、気相重合により、非晶性プロピレン・ α -オレフィン共重合体部を生成する方法が挙げられる。また、特に気相重合工程に酸素、アルコールなどの反応性試薬を添加することにより、一層粒子性状の良好な重合体粒子が得られる。

【0079】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの(共)重合を行なうと、粒子性状が良好なプロピレン系ブロック共重合体、特に非晶性プロピレン・ α -オレフィン共重合体部を多量に含んでいても、ブロッキングなどが生ぜず、しかも粒度分布が良好であり、粒子性状に優れたプロピレン系ブロック共重合体粒子を製造しうる。

【0080】本発明では、オレフィンの重合温度は、通常、約0～130℃、好ましくは約20～100℃に、圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは約2～50kg/cm²に設定される。第一の重合工程で重合されたプロピレン単独重合体、もしくはプロピレン・エチレン共重合体等のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ は、0.4～2.0dl/g、好ましくは0.8～1.6dl/g、特に好ましくは1.0～1.5dl/gの範囲である。

【0081】本発明の製造方法における第一の重合工程で製造された重合体粒子は、多孔質でかつ大粒径であるという特徴を有する。たとえば本発明で用いられるプロピレン系ブロック共重合体の製造方法では、重合体粒子の平均粒径は、0.8～8mm、好ましくは1.0～5mm、特に好ましくは1.0～4mmの範囲である。また、本発明の製造方法における第一の重合工程で製造された重合体粒子の細孔容積は、0.1～2cc/g、好ましくは0.2～1cc/gである。

【0082】また、比表面積は、5～500m²/g、好ましくは10～100m²/gの範囲にある。本発明の製造方法においては、第一の重合工程に引き続く第二の重合工程において、好ましくは触媒を新たに添加することなく、プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィンとの混合物を重合してゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体の粒子を形成させる。

【0083】ゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体のプロピレンから誘導される構成単位/エチレンおよび/または炭素原子数4～10の α -オレフィンから誘

導される全構成単位の重量比は、40/60～80/20、好ましくは50/50～75/25、特に好ましくは55/45～70/30の範囲である。また、ゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体のプロピレンブロック共重合体(A)全体における割合は、45～15重量%、好ましくは40～20重量%、特に好ましくは35～25重量%の範囲にある。

【0084】第二の重合工程は、気相重合方法に拠ることが好ましい。この気相重合方法は、バッチ重合法でもよいが、連続重合法が好ましい。また連続重合法に拠る場合、単一の重合器からなる単段でもよいし、複数の段からなっているもよい。第二の重合工程で製造されたゴム状プロピレン・ α -オレフィン共重合体の135℃デカリン溶媒中で測定される極限粘度 $[\eta]$ は、1.0～10.0dl/g、好ましくは1.5～8.0dl/g、特に好ましくは2.0～6.0dl/gの範囲にあることが望ましい。

【0085】第一の重合工程、および第二の重合工程を経て製造されたプロピレン系ブロック共重合体(A)粒子の平均粒径は、0.8～10mm、好ましくは1～5mm、特に好ましくは1.0～4mmの範囲にあることが望ましい。本発明の方法で製造されたプロピレン系ブロック共重合体(A)粒子の高密度は、0.25～0.50g/ml、特に好ましくは0.30～0.40g/mlの範囲にあることが望ましい。

【0086】本発明においては、プロピレン系ブロック共重合体(A)は、プロピレン系ブロック共重合体(A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)および無機充填剤(C)の合計量100重量%に対して、40～97重量%、好ましくは50～90重量%、さらに好ましくは60～90重量%の割合で用いられる。

【0087】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)は、エチレンと炭素原子数3～20の α -オレフィンとのランダム重合体ゴムであり、密度(ASTM D 1505)が通常、0.850g/cm³以上0.891g/cm³未満、好ましくは0.865g/cm³以上0.889g/cm³未満、さらに好ましくは0.855g/cm³以上0.887g/cm³未満である。

【0088】このような炭素原子数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンおよび1-デセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の α -オレフィン、特に炭素原子数4～8の α -オレフィンが好ましい。

【0089】本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)は、メルトフローレー

ト (MFR ; ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg荷重) が通常 0.001~15g/10分、好ましくは 0.005~15g/10分、さらに好ましくは 0.01~10g/10分である。このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) の屈折率は、1.4700~1.4950、好ましくは 1.4720~1.4950、さらに好ましくは 1.4750~1.4950 であることが望ましい。この屈折率は、ASTM D 542 の方法に準じ、アッペ屈折率計を用いてナトリウム線 ($\lambda_0 = 589.3 \text{ nm}$) で測定する。

【0090】このようなエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) は、エチレンから導かれる構成単位を 60~90 モル% (エチレン含量)、好ましくは 70~88 モル% の量で、上記のような炭素原子数 3~20 の α -オレフィンから導かれる構成単位を 10~30 モル%、好ましくは 12~30 モル% の量で含有していることが望ましい。

【0091】エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) としては、具体的にはエチレン・1-ブテンランダム共重合体ゴム、エチレン・1-オクテンランダム共重合体ゴムなどが好ましく用いられる。本発明においては、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) は、プロピレン系ブロック共重合体 (A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) および無機充填剤 (C) の合計量 100 重量% に対して、2~30 重量%、好ましくは 5~30 重量%、さらに好ましくは 5~25 重量% の割合で用いられる。

【0092】微粉末の無機充填剤 (B)

本発明で用いられる微粉末の無機充填剤 (B) は、平均粒径が 0.1~3 μm 、好ましくは 0.5~2.7 μm である。このような微粉末の無機充填剤 (B) としては、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイト等の天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム等の酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸等の合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤；マイカなどのフレーク状充填剤；塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カルシウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、セピオライト、PMF (Processed Minefial Fiber)、ソノトライト、チタン酸カリ、エラストダイトなどの繊維状充填剤；、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。

【0093】本発明では、これらのうちでもタルクの微粉末が好ましく用いられる。なお、タルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。また、本発明で用いられる無機充填剤 (B)、特にタルク

は、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理の例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたポリオレフィン樹脂組成物を得ることができる。

【0094】上記のような無機充填剤 (B) は、単独で用いることができるし、また 2 種以上組み合わせ用いることができる。本発明においては、微粉末の無機充填剤 (C) は、プロピレン系ブロック共重合体 (A)、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) および無機充填剤 (C) の合計量 100 重量% に対して、1~30 重量%、好ましくは 3~25 重量%、さらに好ましくは 5~20 重量% の割合で用いられる。

【0095】ポリオレフィン樹脂組成物

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、少なくともプロピレン系ブロック共重合体 (A) と、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴム (B) と、微粉末の無機充填剤 (C) とを上記した特定の割合で含有している。本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、上記のような各成分に加えて、必要に応じて、水添ブロック共重合体、他の樹脂類、他のエラストマー、各種添加剤などを含有していてもよい。

【0096】上記水添ブロック共重合体としては、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位 (X) と、共役ジエンから導かれるブロック重合単位 (Y) とからなる芳香族ビニル化合物・共役ジエンブロック共重合体の水添物が挙げられる。このような構成の芳香族ビニル化合物・共役ジエンブロック共重合体の形態は、たとえば X (YX)。または (XY)。[n は 1 以上の整数] で示される。

【0097】このうち、X (YX)、特に X-Y-X の形態のものが好ましく、具体的には、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン-ポリイソブレン-ブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体が好ましい。このような水添ブロック共重合体としては、具体的には、スチレン・イソブレンブロック共重合体の水添物 (SE P)、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水添物 (SE PS；ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンブロック共重合体)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物 (SE B)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水添物 (SE BS；ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンブロック共重合体) などが挙げられ、より具体的には、HYBRAR (商品名；クラレ (株) 製)、クレイトン (Kraton) G (シェル化学 (株))

製)、キャリフレックスTR(シェル化学(株)製)、ソルブレン(フィリップスベトロリファム社製)、ユーロブレンSOLT(アニッチ社製)、タフブレン(旭化成(株)製)、ソルブレン-T(日本エラストマー社製)、JSRTR(日本合成ゴム社製)、電化STR(電気化学社製)、クインタック(日本ゼオン社製)、タフテック(旭化成(株)製)(以上、商品名)などが挙げられる。

【0098】上記の他の樹脂類としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリ-ブテンなどの α -オレフィン単独重合体または α -オレフィン共重合体、 α -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナイロン、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。

【0099】上記の他のエラストマーとしては、上記エチレン- α -オレフィンランダム共重合体ゴム(B)以外のオレフィンを主成分とする非晶性弾性共重合体、共役ジエン系ゴムなどを挙げることができる。また、上記の添加剤としては、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物等の流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などが挙げられる。

【0100】本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、上記のような各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練することによって得られる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリオレフィン樹脂組成物を得ることができため好ましい。

【0101】

【発明の効果】本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、安価で流動性に優れ、剛性と耐衝撃性に優れた成形品を提供することができる。しかも、低光沢を呈する高級感のある成形品を調製することができる。本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、上記のような効果を有するので、広範な用途に利用することができ、特に自動車用内外装材、電気部品筐体などの用途に好適に用いられる。

【0102】自動車内装材としては、たとえばドアトリム、フロントビラーガーニッシュ、センタービラーガーニッシュ、リアクォータトリム、キッキングプレート、ドアポケットなどを挙げることができる。また、自動車

外装材としては、たとえばバンパーなどを挙げることができる。

【0103】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例、比較例において、各物性は以下のようにして測定した。

(1) MFR

MFRは、ASTM D1238に準拠して、230℃、2.16kg荷重下で測定した。

(2) 曲げ弾性率(FM)

曲げ弾性率(FM)は、ASTM D790に準拠して下記の条件で測定した。

【0104】<試験条件>

試験片 : 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×127mm(長さ)

スパン間 : 100mm

曲げ速度 : 2mm/分

(3) アイゾット衝撃強度(IZ)

アイゾット衝撃強度(IZ)は、ASTM D256に準拠して下記の条件で測定した。

【0105】<試験条件>

温度 : -30℃

試験片 : 12.7mm(幅)×6.4mm(厚さ)×64mm(長さ)

ノッチは機械加工

(4) 光沢

光沢は、日本電色工業(株)製NDH-300Aグロスメーターを用いて60°-60°(照射角-受光角)の条件で測定した。

【0106】

【実施例1】[前重合触媒の調製] 下記のようにして調製した固体触媒成分70g、トリエチルアルミニウム36ml、2,5-ジメチル-3,3-ビス(メトキシメチル)ヘプタン12mlおよびヘプタン70リットルを内容量200リットルのオートクレーブ内に挿入し、内温5℃に保ち、プロピレンを210g挿入し、60分間攪拌後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。再び、ヘプタン70リットルをオートクレーブ内に挿入した。再度この操作を繰り返し、前重合触媒のスラリーを調製した。

<固体触媒成分の調製>窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量500mlの丸底フラスコに、ジエトキシマグネシウム10gおよびトルエン500mlを装入し、懸濁状態とした。この中に、室温の四塩化タン500mlを装入し、攪拌しながら50℃まで昇温し、次いで、ジ-iso-オクチルフタレート52mlを添加後、さらに昇温して100℃でジエチルフタレート15mlを添加し、次いで、系内の温度を115℃に昇温して室温での粘度が100cStのジメチルポリシロキ

サン 40 ml を添加して 2 時間反応させた。反応終了後、上澄み液を除去し、トルエン 800 ml および四塩化チタン 200 ml を用いて 100℃ で 15 分間処理し、さらにトルエン 1000 ml を用いて 100℃ で 3 回洗浄した。その後ステアリン酸ナトリウム 8 g、トルエン 800 ml および四塩化チタン 200 ml を新たに加え、100℃ で 2 時間攪拌しながら処理し、その後 40℃ の n-ヘプタン 1000 ml を 8 回洗浄して固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中の Ti 含有量を測定したところ、2.5 重量% であった。

【重合】内容量 66 リットルの環状反応器に、プロピレンを 30 kg/時間、水素を 350 N リッター/時間、上記触媒スラリーを固体触媒成分 (a1) として 0.3 g/時間、トリエチルアルミニウム 1 ml/時間、外部電子供与体としてジシクロペンチルジメトキシシラン 0.4 ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にてプロピレンを塊状重合した。環状反応器の温度は 65℃ であり、圧力は 3.6 MPa であった。

【0107】次いで、上記のようにして得られたスラリーを、内容量 70 リットルのベッセル重合器へ連続的に送り、更にプロピレンの塊状重合を行なった。重合器へは、プロピレンを 15 kg/時間、水素を 260 N リッター/時間で供給した。重合温度 59℃、圧力 3.4 MPa でプロピレンの重合を行なった。次いで、上記重合を行なって得られたスラリーをガス化させ、気固分離を行なった後、内容量 480 リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレンとプロピレンとの気相共重合を行なった。この共重合は、エチレンとエチレンおよびプロピレンとのモル比 [エチレン/(エチレン+プロピレン)] 0.46、水素とエチレンおよびプロピレンとのモル比 [水素/(エチレン+プロピレン)] 0.03、重合温度 70℃、圧力 0.5 MPa の条件で行なった。

【0108】上記のようにして得られたプロピレン系ブロック共重合体の性状等を第 1 表に示す。

【ポリオレフィン樹脂組成物およびその成形品の調製】得られたプロピレン系ブロック共重合体 70 重量部と、エチレン・1-ブテンランダム共重合体ゴム [商品名 タフマー A1050、三井化学 (株) 製、以下、EBR と称する場合がある] 14 重量部と、タルク [充填剤; 富士タルク工業 (株) 製 K-1 (商標)、平均粒子径 2 μm] 16 重量部とを、二軸押出機により 210℃ で熔融混練し、ペレタイザーを用いてポリオレフィン樹脂組成物のペレットを調製した。

【0109】得られた組成物を角板型の金型を用いて成形温度 230℃、金型温度 30℃ で射出成形機 [(株) 新潟鉄工所右製 NN220α] により射出成形して成形品を調製し、この成形品の光沢を上記方法に従って測定した。また、この成形品について、曲げ弾性率および -30℃ でのアイゾット衝撃強度を上記方法に従って測

定した。これらの結果を第 2 表に示す。

【0110】

【比較例 1】【前重合触媒の調製】実施例 1 で用いた固体触媒成分と同じ固体触媒成分 70 g、トリエチルアルミニウム 13 ml およびヘプタン 65 リットルを内容量 200 リットルのオートクレーブ内に挿入し、内温 5℃ に保ち、プロピレンを 195 g 挿入し、60 分間攪拌後、固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。再び、ヘプタン 70 リットルをオートクレーブ内に挿入した。再度この操作を繰り返し、前重合触媒スラリーを調製した。

【重合】内容量 66 リットルの環状反応器に、プロピレンを 30 kg/時間、水素を 270 N リッター/時間、上記触媒スラリーを固体触媒成分 (a2) として 0.3 g/時間、トリエチルアルミニウム 1 ml/時間、外部電子供与体としてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (DH) 0.4 ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にてプロピレンを塊状重合した。環状反応器の温度は 65℃ であり、圧力は 3.6 MPa であった。

【0111】次いで、上記のようにして得られたスラリーを、内容量 70 リットルのベッセル重合器へ連続的に送り、更にプロピレンの塊状重合を行なった。重合器へは、プロピレンを 15 kg/時間、水素を 220 N リッター/時間で供給した。重合温度 64℃、圧力 3.4 MPa で重合を行なった。次いで、上記重合を行なって得られたスラリーをガス化させ、気固分離を行なった後、内容量 480 リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレンとプロピレンとの気相共重合を行なった。この共重合は、エチレンとエチレンおよびプロピレンとのモル比 [エチレン/(エチレン+プロピレン)] 0.4、水素とエチレンおよびプロピレンとのモル比 [水素/(エチレン+プロピレン)] 0.01、重合温度 70℃、圧力 0.5 MPa の条件で行なった。

【0112】上記のようにして得られたプロピレン系ブロック共重合体の性状等を第 1 表に示す。

【ポリオレフィン樹脂組成物およびその成形品の調製】実施例 1 において、実施例 1 で得られたプロピレン系ブロック共重合体の代わりに、この比較例 1 で得られたプロピレン系ブロック共重合体を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。成形品の物性結果を第 2 表に示す。

【0113】

【実施例 2】【重合】内容量 66 リットルの環状反応器に、プロピレンを 30 kg/時間、水素を 350 N リッター/時間、上記実施例 1 で用いた触媒スラリー [固体触媒成分 (a1)] を 0.3 g/時間、トリエチルアルミニウム 1 ml/時間、外部電子供与体としてジシクロペンチルジメトキシシラン 0.4 ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にてプロピレンを

10

20

30

40

50

塊状重合した。環状反応器の温度は65℃であり、圧力は3.6MPaであった。

【0114】次いで、上記のようにして得られたスラリーを、内容量70リットルのベッセル重合器へ連続的に送り、更にプロピレンの塊状重合を行なった。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を260Nリッター/時間で供給した。重合温度59℃、圧力3.4MPaで重合を行なった。次いで、上記重合を行なって得られたスラリーをガス化させ、気固分離を行なった後、内容量480リットルの気相重合器に連続的にポリプロピレンホモポリマーパウダーを送り、エチレンとプロピレンとの気相共重合を行なった。この共重合は、エチレンとエチレンおよびプロピレンとのモル比 [エチレン/

(エチレン+プロピレン)] 0.43、水素とエチレンおよびプロピレンとのモル比 [水素/(エチレン+プロピレン)] 0.11、重合温度70℃、圧力0.5MPaの条件で行なった。

【0115】上記のようにして得られたプロピレン系ブロック共重合体の性状等を第1表に示す。

【ポリオレフィン樹脂組成物およびその成形品の調製】
実施例1において、実施例1で得られたプロピレン系ブロック共重合体の代わりに、この実施例2で得られたプロピレン系ブロック共重合体を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。成形品の物性結果を第2表に示す。

【0116】

【表1】

第1表

| | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| プロピレン系ブロック共重合体 | | | |
| 23℃n-デカン不溶成分 | | | |
| ペンタッド分率 (mmmm) [%] | 98.0 | 96.5 | 97.9 |
| [η] nc [dl/g] | 0.79 | 0.80 | 0.79 |
| MFR [g/10分] | 200 | 190 | 200 |
| 23℃n-デカン不溶成分量 [wt%] | 79 | 80 | 79 |
| 23℃n-デカン可溶成分 | | | |
| [η] na [dl/g] | 5.6 | 5.5 | 2.5 |
| C3含有量/C2含有量 (重量比) | 66/34 | 69/31 | 69/31 |
| 23℃n-デカン可溶成分量 [wt%] | 21 | 20 | 21 |
| [η] na/[η] nc | 7.1 | 6.9 | 3.2 |
| 平均粒径 [nm] | 1.590 | 1.580 | 1.590 |
| 見かけ嵩密度 [g/ml] | 0.38 | 0.39 | 0.38 |
| パウダー落下秒数 [秒/100ml-スラリー] | 7 | 7 | 8 |
| MFR [g/10分] | 28 | 29 | 58 |
| 曲げ弾性率 [MPa] | 940 | 750 | 950 |
| -30℃でのアイゾット衝撃強度 [J/m] | 78 | 68 | 66 |
| 光沢 [%] | 20 | 23 | 55 |

(註) C3含有量：プロピレンから誘導される構成単位含有量

C2含有量：エチレンから誘導される構成単位含有量

【0117】

【表2】

第2表

| | 実施例1 | 比較例1 | 実施例2 |
|-----------------------|------|------|------|
| ポリオレフィン樹脂組成物の組成 [重量部] | | | |
| プロピレンブロック共重合体 | 70 | 70 | 70 |
| EBR | 14 | 14 | 14 |
| タルク | 16 | 16 | 16 |
| 成形品の物性 | | | |
| MFR [g/10分] | 15 | 15 | 33 |
| FM [MPa] | 1680 | 1490 | 1670 |
| -30℃でのアイゾット衝撃強度 [J/m] | 110 | 115 | 85 |
| 光沢 [%] | 12 | 13 | 46 |

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テ-マコ-ド (参考) |
|---|------|---|--------------------------|
| C 0 8 L 23/10 | | C 0 8 L 23/10 | |
| (72) 発明者 橋 本 幹 夫 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 株 式会社グランドポリマー内 | | Fターム (参考) 4J002 BB052 BB152 BP031 FD016 | GN00 |
| (72) 発明者 木 村 茂 大阪府堺市築港新町三丁目1番地 株式会 社グランドポリマー内 | | 4J028 AA01A AB01A AC09A BA01A | BA01B BA02B BB00A BB01B |
| (72) 発明者 橋 詰 聡 大阪府堺市築港新町三丁目1番地 株式会 社グランドポリマー内 | | BC05A BC06A BC07A BC15B | BC16B BC17B BC25B BC34B |
| | | CA15A CB27C CB42A CB92C | EA02 EB02 EB04 EB05 EB06 |
| | | EB07 EB08 EB09 EB10 EC01 | EC02 ED01 ED02 ED03 ED04 |
| | | EF01 FA01 FA04 FA09 GA01 | GA05 GA07 GA09 GA15 GA21 |